

PROCESSING COPY

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

S-E-C-R-E-T

25X1

COUNTRY USSR

REPORT

SUBJECT Soviet Metallurgical Publications

DATE DISTR. 11 January 1957

NO. PAGES 1

REQUIREMENT NO.

REFERENCES

DATE OF INFO.

PLACE & DATE ACQ.

Real #88

25X1

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

25X1

unclassified Soviet metallurgical publications, in Russian:

- a. Soveshchaniye po eksperimentalnoy tekhnike i metodam vysokotemperaturnykh issledovaniy (Kratkiye soderzhanie dokladov) (Conference for Experimental Techniques and Method of High Temperature Research, Summary of Papers); USSR Academy of Sciences, Institute of Metallurgy i/n Baykov, Commission for the Physicochemical Basis of Steel Production; Moscow, 1956.
- b. Fiziko-khimicheskiye osnovy raskisleniya stali (Physicochemical Basis of the Reduction of Steel), A.M. Samarin; Academy of Sciences, Institute of Metallurgy, Moscow, 1956.

25X1

S-E-C-R-E-T

25X1

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|---|------|---|------|---|-----|---|-----|--|-----|--|--|--|--|--|
| STATE | X | ARMY | X | NAVY | X | AIR | X | FBI | | AEC | | | | | |
|-------|---|------|---|------|---|-----|---|-----|--|-----|--|--|--|--|--|

(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)

25X1

Page Denied

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМЕНИ А. А. БАЙКОВА
КОМИССИЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

СОВЕЩАНИЕ
ПО ВЕСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ
И МЕТОДАМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДОВ)



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА-1954

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМЕНИ А. А. БАЙКОВА
КОМИССИЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

СОВЕЩАНИЕ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ
И МЕТОДАМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДОВ)



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА, 1966

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМЕНИ А. А. БАЙКОВА
КОМИССИЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

СОВЕЩАНИЕ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ
И МЕТОДАМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДОВ)



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА-1956

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ

Е. Ф. Петрова и Л. А. Шварцман
(ЦНИИчермет)

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В γ -ЖЕЛЕЗЕ

Знание величин и характера сил связи в твердых металлургических растворах важно для оценки прочностных свойств сплавов.

Применение термодинамики позволяет, не прибегая к каким-либо модельным предположениям, количественно определять эти силы на основании непосредственных измерений параметров, характеризующих химические, равновесия с участием твердых растворов.

В работе предложен экспериментальный метод определения термодинамической активности углерода, растворенного в γ -железе. Величина термодинамической активности компонента является мерой сил его связи с раствором.

Разработанный метод основан на изучении равновесия смесей окиси углерода и углеродистого газа с углеродом, находящимся в твердом растворе. Использование замкнутого циркуляционного контура и точное измерение малого парциального давления углекислого газа позволяют в принципе избежать определений содержания углерода в металле при помощи химического анализа. Преимущества метода сводятся к большей простоте и производительности по сравнению с применявшимися ранее.

При помощи вакуумной установки, построенной для осуществления этого метода, было выполнено исследование влияния легирующих элементов — металлов переходной группы: титана, ванадия, хрома и марганца на термодинамическую активность углерода, растворенного в γ -железе.

Полученные данные показывают, что все эти элементы заметно уменьшают активность растворенного углерода по сравнению с его активностью в нелегированном железе. Такое уменьшение термодинамической активности эквивалентно возрастанию сил связи между атомами углерода и твердым раствором и указывает на увеличение энергии решетки сплава в целом. Оно, очевидно, обусловлено наличием специфического химического взаимодействия между металлами переходной группы, расположенными в периодической системе левее железа, и углеродом.

Наибольшее понижение термодинамической активности углерода наблюдалось в случае введения в железо титана и наименьшее — марганца.

Найденное влияние переходных элементов истолковано с точки зрения представлений о положении этих элементов в периодической системе и разной степени заполнения электронами d -уровней в атомах переходных элементов.

И. И. Корнилов

(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Железо и его сплавы известны с давних времен. Описаны составы и строение так называемого самородного и метеоритного железа.

Вещественный состав железа и сложных его сплавов определяется химическим анализом суммарного содержания элементов. При таком элементарном анализе не удается установить характер распределения этих элементов в теле металла и их роль в изменении строения и свойств сплавов.

Наиболее интересен и важен вопрос о характере взаимодействия элементов периодической системы с железом.

а также выводы об относительном влиянии этих элементов на равновесие, структуру и свойства железных систем.

Исходя из общих принципов химического взаимодействия элементов с железом и учитывая большое разнообразие сплавов и простых, неорганических соединений переменного и постоянного составов, элементы периодической системы можно разделить на следующие группы:

- 1) элементы, образующие твердые растворы;
- 2) элементы, образующие металлические соединения;
- 3) элементы, образующие ионные соединения;
- 4) элементы, не способные к взаимодействию.

Путем анализа большого экспериментального материала, характеризующего взаимодействие элементов периодической системы с железом, можно выделить эти четыре группы элементов в таблице Менделеева и подсчитать общее число элементов в каждой группе.

Подобная классификация элементов по группам взаимодействия позволяет выделить максимальное число элементов, способных взаимодействовать с железом.

Рассмотрена классификация элементов, образующих твердые растворы (непрерывные и ограниченные) и металлические соединения, и освещены вопросы выбора элементов для создания многокомпонентных систем на основе железа и их исследования.

Сообщаются методы исследования подобных многокомпонентных систем с вовлечением 5—12 и более компонентов путем сведения сложных многокомпонентных реакций образования твердых растворов и соединений к сравнительно простым реакциям и равновесиям между ограниченным числом фаз.

Предложены методы геометрического изображения подобных многокомпонентных реакций и равновесий и изучения природы и составов образующихся фаз. Рассмотрены примеры из области сложнотвердофазных сталей.

П. Я. Сальдау
(Ленинградский горный институт)

ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДОВ

Излагаются результаты определения температур плавления высокоокислительных оксидов при помощи кислородно-ацетиленового пламени. Описывается печь для нагрева окислительных пирамид и конусов, температуру которых измеряли оптическим пирометром. Таким способом установлены диаграммы плавления системы ZrO_2-MgO . Подробно разбирается исследование системы $ZrO_2-MgO-Al_2O_3$, в результате которого найдена область составов с температурой плавления выше 2200° .

Разбираются результаты изучения системы $ZrO_2-MgO-CaO$, в которой обнаружено существование твердых растворов кубической модификации, богатых ZrO_2 (до 80–95% мол.), с температурой плавления $2500-2600^\circ$. В системе $MgO-Cr_2O_3-ZrO_2$ найдена область с температурой плавления $2200-2600^\circ$.

С. Н. Филиппов
(Московский институт стали)

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ СТАЛИ

Закономерности кинетики и механизма обезуглероживания стали имеют большое значение для совершенствования технологии сталеплавильных процессов. Несмотря на значительное число работ, выполненных в производственных условиях, область кинетики сталеплавильных процессов остается недостаточно изученной.

Предложенные кинетические уравнения и количественные соотношения опираются на закон действующих масс и остаются в рамках химической кинетики.

Однако процесс обезуглероживания стали развивается в сложной системе при сочетании значительного числа отдельных стадий. Лимитирующее звено изучаемого процесса установлено экспериментальным путем при воздействии окислительной атмосферы на расплав.

Ход процесса окисления растворенного в металле углерода изучали манометрическим методом. Полученные данные подчиняются кинетическому уравнению, справедливому для диффузии области реагирования.

До определенной критической концентрации углерода в металле скорость обезуглероживания не зависит непосредственно от состава ванны. Основным лимитирующим звеном процесса оказывается подача кислорода к реакционной зоне. Найденные кинетические соотношения выражают частный случай общих закономерностей, выведенных для условий торможения процесса переносом кислорода.

Кинетические уравнения хорошо согласуются с данными опыта, позволяют объяснить производственные факты и предвидеть способы интенсификации процесса обезуглероживания стали.

В. В. Аверин, А. Ю. Поляков и А. М. Самарин
(Институт металлургии АН СССР)

РАСТВОРИМОСТЬ И АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖИДКИХ ЖЕЛЕЗЕ, НИКЕЛЕ И КОБАЛЬТЕ И ИХ СПЛАВАХ

Выполненные ранее исследования влияния третьего компонента на растворимость и активность кислорода в жидком железе преимущественно ограничивались изучением влияния элементов-раскислителей при невысоких концентрациях в расплаве.

Отдельными работами по системам железо—хром, железо—никель и железо—фосфор установлено, что растворимость кислорода проходит через минимум при некоторой концентрации добавляемого к железу элемента. Поэтому представляет большой интерес исследование растворимости и активности кислорода в высоколегированных сплавах.

При отсутствии систематических данных по подобным системам естественно начать изучение их со сплавов металлов, обладающих близкими свойствами.

В качестве такой системы была избрана система железо—кобальт—никель.

Методика исследования принципиально не отличалась от ранее использованной при изучении растворимости и активности кислорода в жидком железе. Было изучено термодинамическое поведение кислорода в чистых компонентах системы, а также в двойных сплавах.

Установлено, что в жидких сплавах кобальта и никеля, имеющих в твердом состоянии кубическую гранецентрированную решетку, повышение содержания никеля в сплаве сопровождается повышением растворимости кислорода.

В жидких сплавах железа с никелем и кобальтом, обладающих различным строением кристаллической решетки, подтвержден характер ранее установленной зависимости растворимости кислорода от состава сплава.

Н. А. Ватолин и О. А. Есин
(Институт металлургии Уральского филиала АН СССР)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

В сообщении рассмотрено влияние фосфора, хрома, марганца, серы и ванадия на растворимость углерода в жидком железе, а также влияние кремния на растворимость углерода в марганце и феррохроме.

Исходные вещества (синтетический чугун и ферросплав) загружались в графитовый тигель и насыщались углеродом путем выдержки под слоем угля. Через 40—60 мин. расплав выливался в изложницу. Температура измерялась оптическим пирометром.

Изучена растворимость углерода в расплавах, содержащих до 23% P, 27,5% Cr, 76,5% Mn, 16,7% V, при температуре 1450°, в расплавах Fe—S, содержащих до 0,71% S, при температуре 1250°.

Наблюдаемые закономерности по влиянию природы и концентрации элементов, а также по влиянию температуры качественно объяснены при помощи теории регулярных растворов.

В. Н. Шихов и О. А. Есин
(Уральский политехнический институт)

МЕТОДИКА ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА СО ШЛАКОМ

Основными причинами, затрудняющими изучение кинетики взаимодействия системы шлак—металл, являются: большая скорость реакций при высоких температурах, низкая стойкость тиглей и малая точность химического анализа.

Применение радиоактивных индикаторов дает ряд преимуществ. К ним относятся: высокая чувствительность, большая точность (до $5 \cdot 10^{-6}\%$) и сравнительная быстрота анализа.

Экспериментальная установка, примененная авторами, представляет собой герметичную печь сопротивления с графитовым нагревателем высотой 250 мм. Путем экранировки, а также регулировкой подводимой мощности и охлаждающей воды создавалась изотермическая зона высотой 110—120 мм с колебаниями температуры 15—20°.

Опыты проводились в атмосфере очищенного азота. В качестве металла использовалось железо, содержащее 0,04% C, следы Mn, 0,06% Si, 0,003% P и 0,005% S. Шлаки получались синтетически из окислов Fe₂O₃, CaO, Al₂O₃, BaO, MgO и SiO₂. Пробы весом 30—50 мг отбирались намораживанием на железный стержень до 10 раз за один опыт.

Тигельки из плавленого магнезита применялись специальной конструкции в виде двух сообщающихся сосудов, что давало возможность получить очень малую поверхность взаимодействия шлак—металл (до 0,02 см²), работать с очень малыми добавками, содержащими радиоактивный изотоп (0,005—0,02 г), и вводить их в любую фазу. Кроме того, такая форма тигля давала возможность изучать влияние высоты шлакового слоя на кинетику процесса.

Радиоактивной присадкой в металл в случае изучения дефосфорации служил феррофосфор, полученный путем растворения активного и неактивного фосфора в азотной кислоте и смешиванием этого раствора с раствором

щавелевоазотного железа, с последующей сушкой, прокаливанием, и восстановлением водородом.

В случае изучения кинетики обескислоривания применялся порошок сернистого железа, полученный смешиванием растворов активного и неактивного Na_2S с нужным количеством FeCl_2 и с последующей фильтрацией и сушкой.

В шлак активный фосфор вводился в виде заранее приготовленного синтетического шлака с известной активностью. Активность изотопов измеряли различными трубками в основном на порошкообразных образцах (в растворах активность подсчитывалась только для контроля).

Вводились поправки на разрешающее время счетчика, статистическую ошибку, естественный распад, фон и ошибки, связанные с приготовлением пробы.

Надежность описанной методики подтверждена сопоставлениями с результатами других исследований.

А. И. Холодов и Г. В. Мусорин
(Уральский политехнический институт)

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

Определение скорости разлижки стали по секундомеру страдает рядом недостатков. Предлагаемый прибор измеряет скорость разлижки по скорости изменения электропроводности нихромовой проволоочки, опущенной в изложницу при заливании ее жидкой сталью.

Нихромовая проволоочка включена в электрическую схему измерительного моста сопротивления и является плечом моста. При разбалансировке моста вследствие изменения сопротивления проволоочки включается электромотор, перемещающий подвижной контакт на реохорде другого плеча сопротивления до уравнивания производимого изменения сопротивления проволоочки. Мотор одновременно вращает тахогенератор, к которому подключен вольтметр. Показания вольтметра, будучи пропорциональными изменению сопротивления проволоочки, определяют скорость подъема металла в изложнице.

Прибор выполнен в переносном портативном футляре.

При помощи данного аппарата измеряли скорость разлижки сифоном 6-тонных слитков. Предлагается принципиальная схема автоматизации разлижки.

**И. Г. Богданова, П. Л. Грузин,
Г. И. Ермолаев и И. Д. Никулинский**
(Кузнецкий металлургический комбинат)

ИЗУЧЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ МЕТАЛЛА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ РАЗЛИЧНОЙ ЕМКОСТИ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Изотоп Co^{60} вводили в ванну печи через среднее или крайнее окно мартеновской печи. Через определенные интервалы времени отбирали пробы металла из всех окон, а также при разливке из готового проката. В пробах просчитывали активность. Установлено, что в период дефосфорации перемешивание ванны достигается на печах емкостью 25 т через 10—15 мин., а на печах емкостью 190 и 380 т через 25—30 мин. В период кипения в печах емкостью 190 т металл перемещается в течение 20—40 мин., а в печах емкостью 370 т — за 40—45 мин. К моменту раскисления ванна всюду была однородной. Рекомендуется продолжительность периода кипения в больших печах ограничить 45 мин.

При раскислении рядовых марок стали ферросилицием и силикомарганцем равновесный состав ванны достигается через 10—20 мин. При выплавке хромистых сталей после введения феррохрома металл становится, очевидно, более вязким и перемешивание металла происходит слабо. Выравнивание состава плавки происходит лишь при выпуске стали в ковш.

Перемешивание ванны стальной мешалкой или вдуванием сжатого воздуха в течение 20—30 мин. ускоряет усреднение состава ванны.

Перемешивание металла происходит вследствие макроскопического движения металла в турбулентных и конвекционных потоках, обладающих скоростями до 1—5 м/мин. Приведены методы расчета коэффициентов турбулентной диффузии и их номограммы для различных печей. Для печей емкостью 190 и 370 т коэффициент

турбулентной диффузии равен соответственно: 500 и 430 см²/сек. Интенсивность движения металла в печах емкостью 25 т меньше, чем в печах емкостью 190 и 370 т. В период раскисления металл движется в два раза интенсивнее, чем в период чистого кипения. Поток металла в верхних слоях ванны движется вдоль печи от середины к краям, где происходит рассейвание спокойно движущихся струй и превращение движения в турбулентное, охватывающее всю массу металла. Перемешивание металла в ковше происходит быстро, за исключением металла, легированного в ковше ферросилицием.

Изучали растворение феррохрома в стальной ванне. Порция феррохрома в кусках весом 10—20 кг растворяется через 5—11 мин., но только при выпуске стали в ковш происходит окончательное выравнивание состава металла. Рекомендуется сократить бесполезное для равномерного распределения хрома по ванне время выдержки после введения феррохрома до 10—15 мин. вместо 30 мин., а при употреблении феррохрома в кусках весом 10 кг до 5 мин. Опытные плавки, проведенные по новой технологии, по качеству стали ничем не отличаются от обычных плавок.

Установлено, что в кислой мартеновской печи неправильная корректировка состава ванны по отобраным пробам приводила к браку. Состав проб из-за неравномерного распределения элементов в жидкой ванне не соответствовал среднему составу стальной ванны.

После 4-минутного перемешивания ванны шомполами или 1,5—2-минутного перемешивания специальной мешалкой состав ванны полностью выравнивался и плавка шла нормально.

А. Г. Колесник и В. Н. Маслова
(ЦЗЛ Кузнецкого металлургического комбината)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ УТЕПЛЯЮЩИХ ЗАСЫПОК В ТЕЛО СЛИТКА ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для изучения проникновения утепляющих засыпок в тело слитка в них вводили радиоактивный изотоп и после прокатки отбирали пробы от готового сорта рельсо-

вой и малоуглеродистой стали марки 10Т для исследования радиометрическим, радиографическим и другими методами.

В качестве радиоактивных индикаторов применяли ⁵⁹Co, ⁵⁵Fe, ⁴⁵Ca и ³⁵S, которые были растворены в виде тех или иных химических соединений. Утепляющую засыпку смачивали одним из растворов, перемешивали, помещали в бумажные пакеты и после высушивания давали в утеплитель на зеркало металла.

В зависимости от времени, в течение которого слитки находились в спокойном состоянии, они разбиты на три группы. Для первой группы выдержка состава после наполнения составляла 1 ч. 15 м., — 1 ч. 35 м., для второй 1 ч. — 1 ч. 15 м. и для третьей 23—45 мин.

При проведении опытов с трубной сталью оказалось, что при утеплении слитков сажей активность обнаружена на большей глубине, чем при утеплении шамотом и люнкеритом. Слитки второй группы при применении для засыпки сажи имели активность, которую часто обнаруживали на горизонте 50% высоты слитка и в некоторых случаях на горизонте 62% высоты слитка. Нижним горизонтом для люнкерита является 30%. В слитках, утепленных шамотом, активность встречена на горизонтах 38—47%.

Опыты с рельсовой сталью подтвердили эти данные. Кроме того, эти опыты показали, что наличие активности в пробах зависит и от времени выдержки слитков в спокойном состоянии.

В слитках с малой выдержкой активность падает прямо пропорционально высоте слитка, а в слитках с выдержкой более 1 часа наблюдается более резкое падение в первых пробах от прибыли, а затем замедление этого падения.

Рельсовая сталь имела удовлетворительную макроструктуру при всех материалах засыпки и лучшей при применении шамота. Макроструктура трубной стали при засыпке сажей и шамотом оказалась почти одинаковой, но при засыпке шамотом сталь несколько лучше по общей пористости.

Положительная ликвация углерода в рельсах не превышает 2% по сравнению со среднеслиточным содержанием при применении любой из утепляющих засыпок.

Ликвация серы и фосфора не зависит от вида утепляющей засыпки.

В головных пробах трубной стали марки 10Т ликвация углерода более значительна и зависит от материала засыпки.

В результате работы установлена целесообразность применения шамотного порошка в качестве утепляющей засыпки для малоуглеродистой стали. Для высокоуглеродистой стали приемлемо и применение сажи.

Е. С. Калинин и А. М. Самарин
(Московский институт стали им. Н. В. Стеклова)

ВЛИЯНИЕ СИФОННОГО ПРИПАСА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Огнеупорные изделия сифонного припаса могут быть источником загрязнения стали неметаллическими включениями. Представляет интерес изыскание огнеупоров, способствующих получению шарикоподшипниковой стали повышенного качества.

Были испытаны шамотные, каолиновые, высокоглиноземистые и графито-шамотные сифонные изделия, «меченные» радиоактивным изотопом Ca^{45} . Сталь выплавляли в электрических печах с основной футеровкой и разливали в слитки весом 485 кг.

Исследование радиометрическим методом выделенных из стали неметаллических включений в сочетании с обычными методами исследования качества металла показало, что все виды испытанных огнеупоров практически одинаково влияют на качество стали. Доля неметаллических включений, образовавшихся в результате взаимодействия стали с огнеупорами сифонного припаса, очень мала по сравнению с их общим содержанием. Ее значение методом электролитического растворения. Ее значение колеблется от 0 до 1% и составляет в среднем 0,13% для всех испытанных огнеупоров.

Общее содержание неметаллических включений и содержание экзогенных включений рассматриваемого происхождения не изменяется в процессе разливки стали по изложницам и одинаково как в средней, так и верхней (подприбыльной) части слитков.

Между долей экзогенных включений и значением среднего балла по оксидам существует прямая связь, т. е. в результате разрушения огнеупоров сифонного припаса образуются крупные включения.

Повышение температуры разливки от 1570 до 1590° сопровождалось понижением качества шарикоподшипниковой стали опытных плавок.

М. И. Гольдштейн, И. Е. Болотов и П. В. Скляев
(Уральский институт черных металлов)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В СТАЛЬНОМ СЛИТКЕ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

В индукционной печи емкостью 40 кг выплавляли среднеуглеродистую легированную сталь, в конце плавки вводили изотоп необходимого элемента (C^{14} , P^{32} , S^{35}). Сталь разливали на два слитка по 16 кг, один слиток отдавали в чугунную изложницу, второй слиток остывал в тигле печи.

Из исследуемых зон кристаллизации слитка вырезали образцы для автордиографии.

Полученные негативы автордиограмм фотометрировали с целью установления количественной оценки дендритной неоднородности.

Установлено, что степень дендритной неоднородности для углерода составляет 1,23—1,30, а для фосфора 1,41—1,83; сера не содержится в осях дендритов, а находится в виде сульфидов в межосном пространстве; практически она не растворяется в твердом металле.

В промышленных условиях изучали дендритную ликвацию фосфора и серы на слитках весом 7,4 т. Изотопы вводили в изложницу после наполнения ее жидкой сталью наполовину. Установлена ликвация фосфора во всех зонах слитка. В нижней части слитка по сравнению с верхней частью дендритная ликвация фосфора выражена сильнее. Обнаружено, что в нижней части слитка вблизи его довершинности существуют области, обогащенные серой и имеющие пониженное содержание фосфора. Дендритная ликвация по сечению слитка везде одинакова.

Л. Н. Карагинцева
(Кузнецкий металлургический комбинат)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ
ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ**

Применением метода меченых атомов (радиометрии и радиографии) в сочетании с обычными методами исследования изучено влияние шамотных, огнеупорных материалов футеровки ковша, жолоба и сифонного припаса на загрязнение шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями.

В результате опытов, проведенных с использованием промышленных печей емкостью 30—40 т, установлено, что доля неметаллических включений, образовавшихся в результате разрушения футеровки ковша, не превышает 1,6%, а у неметаллических включений, образовавшихся в результате разрушения огнеупоров сифонного припаса, она и того меньше. Влияния жолоба на содержание неметаллических включений не обнаружено.

Неметаллические включения, образовавшиеся в результате разрушения огнеупоров, распределены в слитке без какой-либо закономерности. Это, как правило, крупные включения, имеющие разную форму. Встречаются включения как глобулярной, так и вытянутой формы.

Доля экзогенных включений, образовавшихся за счет огнеупоров в процессе выпуска и разливки шарикоподшипниковой стали, составляет 10^{-5} — $10^{-7}\%$ от веса металла.

Р. Е. Рыбчинский и М. И. Меньшиков
(Научно-исследовательский вакуумный институт)

**МАСС-СПЕКТРОМЕТР МАГ-3 ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО АНАЛИЗА
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Авторами сконструирован масс-спектрометрический газоанализатор МАГ-3. При проверке установлена возможность его применения для решения ряда аналитических задач органической химии.

Значительный интерес может представить применение этого прибора для металлургических целей.

Разработанный масс-спектрометр предназначен для непрерывного контроля состава газа, а также для типовых анализов газовых смесей.

При конструировании прибора основной трудностью явилось создание стабильного ионного источника, что является особенно важным при проведении непрерывного контроля газовой смеси. Длительные поисковые работы привели к созданию широкощелевого источника. Этот источник по стабильности работы превосходит все существующие.

Описываемый масс-спектрометр позволяет измерять парциальные давления компонентов газовой смеси с чувствительностью до 10^6 делений на 1 в. рт. ст.

Недостатком широкощелевого источника является меньшая по сравнению с обычным разрежающая способность, которая при радиусе 80 мм составляет около 50.

Диапазон измерений прибора (12—100) вполне достаточен для решения большого количества практических задач.

Для анализа смесей, содержащих более легкие газы, наиболее перспективно применение второго коллектора. В этом случае один коллектор будет работать в области малых масс, другой — в области больших масс.

Прибор является перспективным для проведения газового микроанализа, так как позволяет производить анализ с 1 — 5 мм³ анализируемой смеси.

Наличие ключочного переключателя с одного компонента на другие позволяет анализировать нестационарный поток газовой смеси.

В приборе применен шеститочечный потенциометр ЭПП-09, который позволяет производить запись с периодом следования позиций 30, 60 и 120 сек. при записи шести компонентов.

В случае необходимости прибор может быть переделан под двенадцатиточечный самописец; период позиций в этом случае удваивается.

Анализируемая смесь выпускается в прибор через специальный игольчатый вентиль. Если необходимо повысить точность анализа, выпускаемую смесь следует предварительно разредить до давления 5—10 мм рт. ст.

А. М. Григорьев
(Научно-исследовательский вакуумный институт)

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ

В настоящее время известны манометры следующих типов для измерения низких давлений.

1. Статические деформационные манометры, реагирующие непосредственно на изменение давления газа. Нижним порогом являются давления в несколько миллиметров ртутного столба.

2. Статические жидкостные манометры с диапазоном измерений от нескольких мм до 10^{-3} мм рт. ст.

3. Вязкостные динамические манометры, реагирующие на изменение внутреннего трения газа. Они могут измерять давления 10^{-3} — 10^{-1} мм рт. ст.

4. Радиометрические манометры, действие которых основано на переносе количества движения молекулами газа от горячей поверхности к холодной. Обычный диапазон их 10^{-3} — 10^{-6} мм рт. ст.

5. Тепловые манометры, работа которых обусловлена зависимостью теплопередачи в разреженных газах от давления. Эти манометры широко используются в промышленности и лабораторной практике. Рабочий диапазон 10^{-4} — 10 мм рт. ст.

6. Ионизационные манометры, в которых используется эффект ионизации газа электронами, испускаемыми катодом. Эти манометры наиболее употребительны для измерения низких давлений (10^{-3} — 10^{-7} мм рт. ст.).

7. Магнитные электроразрядные манометры, в которых мерой давления служит ток разряда, возникающего между электродами манометра, находящегося в магнитном поле. Диапазон манометра 10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст.

8. Радиоактивные ионизационные манометры, в которых мерой давления служит ток ионизации газа α -частицами, испускаемыми радиоактивным веществом. Диапазон манометра 10^{-4} — 100 мм рт. ст.

Особое внимание в докладе уделено описанию приборов, перечисленных в п. 5—7.

Д. Я. Свети и Е. С. Ливин
(Институт металлургии АН СССР и ОНЗ)

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ ЦВЕТОВОЙ ПИРОМЕТР ЦЭП-2¹

Цветовая температура в данном пирометре измеряется по методу красно-синего отношения. Применение электронного счетно-решающего устройства позволяет с высокой точностью и малой инерционностью решить задачу измерения красно-синего отношения.

В основе прибора лежит одноканальная оптико-электрическая схема, в которой величина логарифмов измеряемых спектральных яркостей отображается в длительности прямоугольных импульсов постоянной амплитуды. Стабильность спектральной характеристики обеспечивается автоматическим термостатированием. Рациональность схемы, ее высокая точность, стабильность и помехоустойчивость подтверждаются значительным объемом проведенных исследований и испытаний, в том числе эксплуатационных, проведенных как в лабораторных, так и в заводских условиях. В процессе испытаний пирометр успешно применялся для автоматического контроля жидкого металла, в индукционных электропечах, при выпуске металла на жлобе мартеновских печей, при разливе и переливе стали.

Прибор ЦЭП-2 являлся также эффективным средством непрерывного автоматического контроля температуры при плавках в вакууме и защитной атмосфере.

Проводимые работы показывают принципиальную возможность расширения диапазона измеряемых температур до 3000° , создания точных и экономичных пирометрических систем многократного контроля цветной температуры, весьма целесообразных для современного металлургического производства и исследовательской практики.

¹ Приборы разработаны и выпущены ОКБ МАП (главный конструктор П. А. Ефимов, ведущий инженер Л. В. Венгеровский, ведущие конструкторы В. И. Эжако, А. Г. Левчук) по схеме и результатам исследований, проведенных в лаборатории члена-корреспондента АН СССР А. М. Самарина в институте металлургии АН СССР.

Е. Э. Спектор
(ШНИИЧермет)

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

Описана установка, позволяющая измерять цветовую температуру при вакуумных плавках тугоплавких металлов и сплавов. При помощи прибора ЦЭП-2 проводится контроль и регистрация температуры металла в процессе отливки деталей из сплавов на основе хрома. Постоянство температуры разлива позволяет получать достаточно мелкое зерно в отливных деталях и связанные с размерами зерна оптимальные свойства.

Цветовым пирометром измерена цветовая и истинная температура плавления хрома (истинная температура $1920 \pm 20^\circ$ по литературным данным, которые весьма противоречивы, температура плавления хрома колеблется в пределах $1830-1950^\circ$).

Проанализированы возможные ошибки в определении температуры, связанные с особенностями вакуумных плавов тугоплавких металлов (в частности, металлов с большой упругостью пара) и с методикой измерения цветовой температуры.

Экспериментально показана возможность построения диаграмм плавкости тугоплавких металлов по кривым нагревания и охлаждения. Применение бесконтактного метода измерения температур дало возможность измерять тепловые эффекты некоторых процессов, протекающих в жидких металлах. Избежав необходимости введения в металл постороннего тела — термодатчика, — удалось замерить переохлаждение жидкого железа на 200° и исследовать влияние различных факторов на величину достигаемого переохлаждения.

М. Я. Меджибожский

(Сибирский металлургический институт)

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПАР ПОГРУЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЪЕМА ТЕМПЕРАТУРЫ МАРТЕНОВСКОЙ ВАННЫ ПРИ ВДУВАНИИ В МЕТАЛЛ СЖАТОГО ВОЗДУХА

При продувке ванны сжатым воздухом происходит интенсивное перемешивание металла и шлака, что приводит к ускорению всех процессов, в том числе и перехода кислорода из газовой фазы в металл. Показано, что в большегрузных печах 80—90% кислорода, необходимого для окисления углерода, поступает из атмосферы печи. Окисление углерода кислородом атмосферы печи, нагретым до 1700° , приводит к компенсации охлаждающего действия вдуваемого воздуха и обеспечивает значительное повышение температуры металла.

Рассмотрено охлаждающее действие присадок руды и известняка: одна муфта руды охлаждает ванну в большегрузной печи на $22-25^\circ$ (при учете тепла растворения графита в железе) или на $31-33^\circ$ (без учета тепла растворения графита).

Муфта известия снижает температуру ванны на $13-15^\circ$.

Изменение температуры фиксировалось платино-платинородиевой термопарой с точностью $\pm 5^\circ$.

При вдувании в ванну $12-15 \text{ м}^3/\text{мин}$ воздуха при давлении $3,5-4 \text{ атм}$ скорость подъема температуры металла составляет около 3° мин (за счет тепла реакции горения углерода и более интенсивной передачи тепла от факела к ванне).

П. Т. Орешкин

(Сибирский металлургический институт)

ТЕРМИСТОРЫ НА ВЫСОКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В качестве термисторов применяли окись алюминия, спеченную с силитовым электродом при $1500-1550^\circ$. Исследовали электрические схемы в трех вариантах:

- 1) измерение падения напряжения на дополнительном сопротивлении при постоянном общем напряжении;
- 2) измерение силы тока при постоянном общем напряжении;
- 3) измерение силы переменного тока (50 гц) при напряжении 100 в.

Сопротивление контакта таблетки окиси алюминия с силитовым электродом исчезающе мало по сравнению с температурным изменением сопротивления термистора, составляющим 1000 ом на 10° при 1500° и 2000 ом на 10° при 1300°. Опыты показали достаточную надежность электрических контактов и термостойкость термистора. Формирование дырочного запирающего слоя, нарушающего градуировку термистора у отрицательного электрода, зависит от величины напряженности электрического поля и температуры. С увеличением напряженности поля растет толщина слоя, с подъемом температуры при постоянном поле толщина слоя уменьшается.

Действительное значение запирающего сопротивления получали при измерениях в постоянных полях и стабильном нагреве. Приведены зависимости падения напряжения на дополнительных сопротивлениях от времени выдержки термистора в поле при различных температурах. Формование запирающего слоя при определенном поле и температуре в данной полярности заканчивается в течение 2—3 час., при этом создается обратная разность потенциалов, уменьшающаяся при расформовании.

Полученные экспериментальные данные удовлетворяют формуле

$$\ln R = \ln A + \frac{E}{2K} \cdot \frac{1}{T},$$

где R — сопротивление полупроводника; A — постоянная; K — постоянная Больцмана; E — ширина запрещенной зоны; T — абсолютная температура.

При работе на переменном токе закон Ома выполняется, формирование запирающих слоев идет медленнее, чем при использовании постоянного тока. Градуировка термистора в переменном поле совпадает с температурным изменением сопротивления в постоянном поле.

Исследованные образцы выдерживали до 150 час. работы при высоких температурах. Применение термисторов

при 1600° и выше зависит от стойкости силитового стержня. Предлагаемая конструкция термистора состоит из силитовой трубки с закрытым концом, внутри которой помещается электрод, со стороны открытого конца прижимаемый пружиной к таблетке окиси алюминия. Данные термисторы могут быть применены для измерения и регулирования температуры до 1570° с использованием переменного или постоянного электрического тока при коротких включениях поля.

С. Г. Отдываков и И. А. Соколов
(Киевский металлургический комбинат)

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОЙ СТАЛИ ТЕРМОПАРАМИ

В мартеновских и электропечах комбината осуществлен регулярный замер температуры стальной ванны термомпарами погружения. Описывается конструкция чехла платино-платинородиевой термопары и схема подключения термопары к электронному самопишущему потенциометру ЭП-107. Вес переносной термопары с армировкой составляет 8—10 кг, термопара выдерживает 18—20 замеров. Стоимость одного замера 10 руб. Температура измеряется по расплавлению, в начале чистого кипения, за 20—30 мин. до раскиснения и перед раскиснением. Термопара вносится в печь через смотровое отверстие среднего завалочного окна и погружается в металл на глубину 50—100 мм на 10—12 сек.

В результате проведенных исследований определено охлаждающее влияние присадок на температуру металла: 1,6 т руды понижает температуру на 25—30°, а 0,8 т извести — на 15°. Установлены оптимальные температуры нагрева стали в печах емкостью 190 и 380 т в начале кипения и перед раскиснением для стали различных марок. Скорость нагрева металла в период чистого кипения зависит от расхода коксового газа и от начальной температуры металла. Холодный металл быстрее нагревается, чем горячий. В новых печах рекомендуется снизить расход топлива, так как нагрев ванны в них происходит интенсивнее, чем в печах, заканчивающих кампанию.

Для печей различных групп построены номограммы, при помощи которых регулируется интенсивность нагрева металла в период чистого кипения. Используя номограмму, можно определить ожидаемую температуру металла перед раскислением и откорректировать расход коксового газа. Необходимо строгое соблюдение стандартных условий нагрева ванны и замера температуры.

В результате внедрения нового способа определения температуры металла количество перегретых плавок в печах емкостью 380 т уменьшилось с 9 до 3%; брак по поверхностным дефектам нержавеющей электростали сокращен в три раза, улучшена макроструктура мартеновской качественной и легированной стали.

Н. И. Сведо-Шец и М. В. Приданцев
(ЦНИИЧармет)

ТЕРМОПАРА ДЛЯ КРАТКОВРЕМЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР, ДОСТИГАЮЩИХ 2300°

Недостатки, свойственные термопарам из благородных металлов (большой расход драгоценного металла, его дороговизна, частые ремонты горячего спая, возможность измерения температуры только до 1600°, неустойчивость т. э. д. с. и др.) ограничивают возможности измерений температуры платино-платинородиевой термопарой и заставляют искать новые дешевые термопары для измерения высоких температур в различных средах, в частности в жидких металлах.

Авторы предлагают термопару, положительным электродом которой является вольфрам, а отрицательным — сплав молибдена с 0,5% Al. Термопара позволяет измерять температуру в диапазоне 100—2300°, развивая при этом т. э. д. с. порядка 20 мВ, что почти в пять раз превышает т. э. д. с. вольфрам-молибденовой термопары. Градуировочная кривая новой термопары не имеет инверсии. Плавное нарастание ее т. э. д. с. по мере повышения температуры с 1000° переходит по линейной зависимости до верхнего предела измеряемых температур. В связи с тем, что в интервале температур от нуля до 100° т. э. д. с.

термопары очень мала, отпадает необходимость применения компенсационных проводов.

В качестве вторичных приборов могут служить все милливольтметры и электронные потенциометры, имеющие градуировку «ПП» в пределах от нуля до 17 мВ. Линейный характер кривой в координатах т. э. д. с. температура от 1000° и выше позволяет экстраполировать кривую при градуировке.

После длительного отжига молибденового термоэлектрода можно производить устойчивые измерения температуры до 2000° в вакууме и в аргоне в течение 100 час. и кратковременные замеры в водороде и окиси углерода. Многократные погружения необожженного горячего спая термопары в защитном кварцевом колпачке в жидкий металл не вызывает изменения т. э. д. с.

А. А. Рудницкий и И. Н. Тюрик
(Институт металлургии АН СССР)

ТЕРМОПАРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

В литературе описано большое количество термопар, которыми возможно производить измерения температуры 1800—2300°. Однако большинство из них не может работать в окислительной атмосфере и требует глубокого вакуума или защитной атмосферы инертного газа. Задача настоящего исследования состояла в том, чтобы создать термопару, устойчиво работающую на воздухе длительное время при 1350—1550° и пригодную для кратковременных измерений по крайней мере до 1800°.

Для опытов были выбраны сплавы платины с родием, чистый родий и тройные сплавы платина — родий — вольфрам и платина — родий — рений.

Исследования показали, что легирование сплавов платина — родий рением или вольфрамом снижает стабильность термоэлектрических характеристик.

Изучение стабильности термопары (70% Pt + 30% Rh) — (94% Pt + 6% Rh), предложенной фирмой Заберт-Дегусса, показало, что при 1800° ее т. э. д. с. быстро падает.

Наиболее стабильной оказалась термопара родий — (80% Pt + 20% Rh). Т. э. д. с. такой термопары при 1550° поддерживается практически постоянной в течение 800 час. При 1800° изменение т. э. д. с. составляет в среднем около 0,07%/час, или 0,7°/час.

Большим преимуществом термопары является возможность ее эксплуатации на воздухе. Восстановительная атмосфера может отрицательно сказаться на работе термопары. Армировку термопары необходимо производить в керамике из окиси алюминия, не содержащей соединений кремния.

А. М. Самарин и Д. Я. Свет
(Институт металлургии АН СССР)

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПИРОМЕТРИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

Результаты исследований коэффициентов спектральной лучеиспускательной способности поверхности металлической ванны различного химического состава, проведенные разными методами, в том числе методом модуляционной рефлектометрии, совпадают.

Установленные закономерности вполне определяют связь между цветовой и истинной температурой чистой и окисленной поверхности ванны различных металлов и сплавов.

Сравнение различных методов радиационной пирометрии показывает, что метод цветовой пирометрии по спектральному отношению для непрерывного температурного контроля и термографии поверхности жидкого металла является наиболее рациональным; другие методы радиационной пирометрии дают не только количественно, но и качественно неверный результат.

Экспериментально показана возможность измерения истинной температуры поверхности ванны жидкого металла с неизвестной лучеиспускательной способностью при помощи одновременного применения цветowego электронного пирометра и модуляционного рефлектометра.

Д. Я. Свет
(Институт металлургии АН СССР)

УПРОЩЕННЫЕ СИСТЕМЫ ОБЪЕКТИВНОЙ ПИРОМЕТРИИ ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ ОТНОШЕНИЮ

Техническое решение и конструктивное выполнение высокоточных пирометрических систем, основанных на измерении спектрального отношения, оказываются наиболее простыми и надежными для решения в области высоких температур (до 3000° и выше) таких проблем, как регистрация температуры процессов, быстро протекающих во времени, контроль температуры поверхности с существенной тепловой инерцией и, наконец, создание систем автоматического терморегулирования.

При быстро протекающих температурных процессах вследствие импульсной работы фотокатода основная проблема измерения спектрального отношения в широком динамическом диапазоне решается достаточно просто на основе методов неискаженной демодуляции колебаний заданной формы при глубоком амплитудном ограничении.

Результаты исследований фотоэлементов с запирающим слоем в области малых световых потоков позволили создать упрощенные пирометры, основанные на последовательном измерении спектрального отношения по непосредственной величине фототока при помощи редуцирующих устройств.

Разработанная схема электронного датчика высокоточного регулятора цветовой температуры, работающая как по прямому, так и по компенсационному принципу, не предусматривает устройства, измеряющего само спектральное отношение.

Раздвигаваше-сдвигавашая оптическая система позволяет осуществлять многопозиционное и многоточечное регулирование по цветовой температуре при помощи стандартных компенсаторов электронного и электромеханического типов. Принципиальная схема допускает выполнение датчика целиком на кристаллических полупроводниковых элементах.

Р. А. Рябов и П. В. Гелло
(Уральский политехнический институт)

СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В СТАЛЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Водород существенно ухудшает свойства стали, делая многие из них предрасположенными к флокенообразованию. Отсюда вытекает важность изучения процессов диффузии водорода в твердом металле при высоких температурах.

Для проведения экспериментов сконструирован диффузионный блок, обеспечивающий надежность результатов эксперимента.

Влияние углерода на диффузию водорода изучалось на сталях марок 20, 40, У8, У12. Проницаемость водорода в металл монотонно возрастает с повышением температуры. Переход $\alpha \rightarrow \gamma$ приводит к резкому уменьшению проницаемости металла водородом, после чего проницаемость снова монотонно возрастает.

Обращается внимание на необходимость стабилизации структуры образца, снятия напряжений и т. п., что приводит к существенному снижению энергии активации процесса (для стали У12 значение энергии активации уменьшается с 30 000 до 18 400 кал/моль).

В сплавах системы железо — хром обнаружен экстремальный характер зависимости проницаемости. В изотермических условиях проницаемость уменьшается при увеличении содержания хрома до 12%, а затем происходит рост проницаемости.

Кремний и марганец существенно снижают проницаемость водорода, причем действие кремния более резко выражено. Однако энергия активации для сплавов системы железо — кремний гораздо меньше (21 000 кал/моль), чем для сплавов системы железо — марганец (36 кал/моль).

Для сплавов системы железо — марганец также интересно отсутствие излома величин проницаемости вблизи точек превращения, что, как предполагают, связано с наличием широкой области существования двухфазного ($\alpha + \gamma$) сплава, а также замедленностью фазовых превращений.

28

Наблюдение за изотермическим изменением проницаемости водорода может служить для изучения кинетики распада аустенита.

Легирующие элементы одинаково влияют как на проницаемость сплавов по водороду, так и на коэффициент диффузии углерода.

Влияние углерода специфично в силу образования растворов внедрения.

Диффузия водорода в сплавах определяется энергией межчастичного взаимодействия в решетке сплава (при образовании растворов замещения), а также степенью заполнения и искажения междоузлий (в случае растворов внедрения).

Л. И. Иванов, И. С. Куликов и М. П. Матвеева
(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Главным направлением исследований в области изучения термодинамических констант являлась разработка методик и аппаратуры для определения скоростей испарения, упругости пара и теплоты сублимации чистых металлов и их сплавов.

Все разработанные методы можно объединить в две большие группы:

1) методы, в основу которых положен принцип измерения скоростей испарения металлов;

2) методы, в основе которых использован принцип изотопного обмена через паровую фазу.

В докладе приводится описание существующих и разработанных авторами методик и аппаратуры, дается оценка надежности получаемых результатов и указываются условия применения того или иного метода.

Показано, что применение радиоактивных изотопов значительно повышает чувствительность методов, а иногда обуславливает самую возможность применения метода.

В заключение приводятся экспериментальные данные парциальных значений термодинамических величин для железа в сплавах системы железо — хром при высоких температурах.

29

В. Т. Борисов, В. М. Голыков и Б. Я. Любо
(ИНИИЧермет)

ОБ АБСОРБЦИОННОМ МЕТОДЕ ИЗУЧЕНИЯ ДИФфуЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН МЕТАЛЛОВ

В настоящее время для определения коэффициентов диффузии интенсивно развиваются абсорбционные методы, предусматривающие широкое применение радиоактивных индикаторов.

В описываемой работе излагается теория абсорбционного метода определения коэффициентов диффузии D и D_1 по границам и в объеме зерна металла.

Суть этого метода заключается в экспериментальном построении кривых зависимости интегральной активности $J_{(t)}$ образца от времени (t) для различных температур и нахождении из них путем соответствующих расчетов диффузионных параметров. Этим методом авторами проводилось изучение самодиффузии железа, содержащего радиоактивный изотоп Fe^{59} и сплава железо — кремний (3,01% Si; 0,11% Mn; 0,025% C; 0,017% S) в интервале температур 700—900°. По полученным результатам построены диффузионные кривые для разных температур.

$$J_{(t)} = f(t^{1/2}).$$

Из построенных кривых путем расчетов определялись коэффициенты диффузии D и D_1 .

Анализ этих графиков подтверждает необходимость учета влияния границ зерен при изучении процесса диффузии абсорбционным методом.

Диффузия в образец из нанесенного на его поверхность слоя проходит три стадии, каждая из которых соответствует определенным соотношениям между величиной объемных и пограничных потоков диффундирующего вещества.

На первой стадии процесса ход функции $J_{(t)}$ определяется в основном характеристиками объемной диффузии; на второй стадии — сложной характеристикой, зависящей от коэффициентов объемной и пограничной диффузии; на третьей стадии устанавливается равновесие между объемными пограничными потоками диффузии и дальнейшее

проникновение атомов происходит со скоростью объемной диффузии.

Изложенные представления о кинетике диффузии в поликристалле, полученные в результате применения данного метода, позволяют построить достаточно полную количественную теорию диффузии вдоль границ зерен и объяснить ряд закономерностей, известных из экспериментального материала.

Я. И. Ольшевский

(Институт геологии АН СССР)

О НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЯХ В ТЕЛАХ СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Все электронные полупроводники, имеющие ионную кристаллическую решетку, должны обладать, как и все тела с ионной решеткой, также и некоторой ионной проводимостью. При низких температурах величина ионной проводимости в большинстве случаев незначительна, но с ростом температуры она может возрастать настолько, что связанный с ней перенос вещества становится существенным.

В телах, обладающих одновременно электронной и ионной проводимостью, наблюдаются некоторые качественно новые явления.

Возникновение э. д. с. в смешанном электронно-ионном проводнике приводит к образованию гальванического элемента, который уже в самый момент своего возникновения оказывается замкнутым электронным проводником. Между электродами такого замкнутого элемента наступает интенсивное взаимодействие, которое предложено называть внутренним электролизом. Скорость возникновения веществ, вызванных этим процессом, может быть определена. Она тем больше, чем больше э. д. с. и общая проводимость среды, через которую происходит взаимодействие. Игнорирование качественно новых особенностей тел, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, в некоторых случаях приводит к грубым ошибкам. В качестве примера можно указать на исследование Тубандта, посвященное изучению электрохимических

свойства твердых аргентита Ag_2S и халькозина Cu_2S , в результате которого он принял перенос вещества, вызванный фактически внутренним электролизом, за доказательство чисто ионной проводимости.

На самом же деле халькозин обладает преимущественно электронной проводимостью, хотя у него есть и ионная проводимость, которая обеспечивает значительное развитие внутреннего электролиза.

В сообщении обращается внимание на существование ионно-электронных жидкостей. Как пример таких жидкостей можно рассматривать ряд жидких смесей $\text{FeS} + \text{FeO}$.

Для характеристики металлических и ионных свойств может быть использована способность этих жидкостей растворять металлы или ионы.

Большая агрессивность ионно-электронных жидкостей, из-за которой невозможно (за редким исключением) применение как металлических, так и керамических тиглей, является причиной того, что их свойства до последнего времени мало изучены.

Можно предположить, что полупроводники, обладающие ионной решеткой, после расплавления должны образовывать жидкости со смешанной ионно-электронной проводимостью. Растворение металлов в расплавах их солей также, повидному, приводит к образованию жидкостей со смешанной проводимостью.

Возможно, что и в некоторых металлургических шлаках могут происходить процессы, аналогичные внутреннему электролизу.

СЕКЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

С. И. Попель и О. А. Есин
(Уральский политехнический институт)

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И ШЛАКОВ

Дается обзор исследования по измерению поверхностного натяжения шлаков, металлов и межфазного натяжения на границе раздела металл — шлак. Наибольшее распространение для высокотемпературных исследований получили методы максимального давления в пузырьках, неподвижной капли и отрыва кольца. Результаты измерений удовлетворительно согласуются между собой. Наблюдающиеся расхождения обусловлены главным образом недостаточной чистотой препаратов.

Метод максимального давления в пузырьках дает точность 2—10%. Наиболее существенны следующие источники ошибок: различная степень окисленности расплава, наличие примесей в газе, химическое взаимодействие расплава со стенками капилляра и малый перегрев над линией ликвидуса. Метод неподвижных капель является наиболее простым и удобным. Этим методом определено поверхностное натяжение ртути, натрия, меди, титана, кремния, серебра, никеля, железа, боратов лития и натрия.

Л. Кунин без достаточных оснований преувеличил недостатки этого метода. Относительная ошибка складывается из относительной ошибки измерения двух размеров капли, плотности и ошибки вследствие невозможности

точного интегрирования основного уравнения поверхности капли. Для металлургических расплавов вследствие отсутствия точных значений плотности и неизбежного загрязнения капли максимальная ошибка близка к 8—10% для межфазного натяжения и несколько ниже для поверхностного. Размеры капли удобно измерять при помощи кино-съемочного аппарата со специальным приспособлением для микрокиносъемок.

Метод отрыва кольца применялся для определения поверхностного натяжения ртути, висмута, олова, расплавленных шлаков и силикатных стекол.

Авторы совместно с Никитиным применили этот метод для определения поверхностного натяжения в шлаках. Пластина вытачивалась из плавленной магнезии. Значения оказались завышенными и не воспроизводимыми.

В заключение сопоставлены результаты измерения поверхностного натяжения шлаков систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ методом максимального давления и пузырьках и методом неподвижной капли. Установлено, что если окиси кремния заменить окисью кальция (при постоянном содержании глинозема) в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, то это приведет к повышению поверхностного натяжения. С возрастанием концентрации глинозема (при данном соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2$) поверхностное натяжение также возрастает.

Отмеченный эффект объяснен разукрупнением кремнекислородных анионов.

Замена окиси кальция окисью магния в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ практически не влияет на поверхностное натяжение.

А. М. Корольков
(Институт металлургии АН СССР)

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ЖИДКОТЕКУЧЕСТВО СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА

Целью работы являлось изучение закономерности изменения литейных свойств сплавов различного состава.

34

Свойства жидких сплавов характеризуются поверхностным натяжением, а жидко-твердых — величиной жидкотекучести. Имелось в виду также показать взаимную связь этих двух свойств, играющих существенную роль в процессах производства отливок и в развитии теории сплавов.

В докладе кратко изложены результаты прежних исследований и показаны расхождения во взглядах, а также расхождения в численных значениях величины поверхностного натяжения некоторых металлов, полученной как экспериментально, так и расчетным путем.

Результаты экспериментальных работ могут быть кратко охарактеризованы следующим образом.

Поверхностное натяжение чистого алюминия и цинка, многократно определявшееся методом максимального давления пузырька газа (аргона), равно 860 ± 20 и 750 ± 20 дин/см соответственно. Было установлено, что поверхностно-активными по отношению к алюминию являются щелочные и щелочно-земельные металлы (литий, кальций, магний) и металлы четвертой и пятой групп системы Менделеева (олово, свинец, сурьма и висмут). В двойных сплавах на цинковой основе поверхностно-активными компонентами оказались те же металлы (литий, олово, сурьма, свинец и висмут), а инактивными — алюминий, медь, железо и др.

Показано, что степень понижения поверхностного натяжения растворителя при изменении концентраций в нем поверхностно-активного элемента тем выше, чем больше разность атомных объемов металла-растворителя и добавляемого компонента.

Наиболее сильное влияние наблюдается при добавке таких металлов, диаграммы состояния которых с растворителем указывают на ограниченную растворимость добавки в жидком сплаве, приводящую к расслоению раствора.

Впервые было изучено поверхностное натяжение тройных сплавов алюминий — медь — магний, алюминий — цинк — магний, алюминий — кремний — магний и алюминий — кремний — свинец и было показано, что понижение поверхностного натяжения их при изменении состава пропорционально количеству присутствующего в них поверхностно-активного компонента (магния или свинца).

35

Изменения жидкотекучести, выраженные кривыми состав — жидкотекучесть, для двойных сплавов (алюминий — магний, свинец — олово, магний — алюминий и др.) однозначно указывают на решающее значение двух факторов: теплоты кристаллизации (первичной и вторичной) и структуры. Чистые металлы и сплавы эвтектического состава, затвердевающие при постоянной температуре, обладают наибольшей жидкотекучестью, а сплавы, затвердевающие в большом интервале температуры, — наименьшей.

Величина жидкотекучести тройных сплавов алюминий — кремний — медь лежит между величинами жидкотекучести двойных сплавов алюминий — кремний и алюминий — медь и закономерно изменяется в соответствии с относительным количеством компонентов сплава и, следовательно, с характером затвердевания.

Вывод о связи поверхностного натяжения и жидкотекучести сплавов сводится к следующему.

1. Для сплавов, у которых поверхностное натяжение с изменением состава практически не изменяется, жидкотекучесть изменяется в больших пределах (сплавы алюминий — медь, алюминий — кремний и др.).

2. Для сплавов, у которых поверхностное натяжение заметно и плавно уменьшается при легировании, жидкотекучесть изменяется по кривым с минимумом и максимумом (сплавы алюминий — магний, цинк — олово, свинец — олово).

3. Для сплавов, у которых поверхностное натяжение резко уменьшается при добавлении поверхностно-активных металлов, жидкотекучесть или не изменяется, или даже слегка уменьшается (сплавы алюминий — сурьма, алюминий — висмут, цинк — свинец).

Таким образом, однозначной связи между поверхностным натяжением и жидкотекучестью сплавов не наблюдается, поскольку первое характеризует свойства сплавов в жидком состоянии и определяется соотношением атомов раствора, а второе отражает картину жидко-твердого состояния и явно зависит от протекания процесса затвердевания и тепловых характеристик сплавляемых металлов.

**В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко и
В. И. Ниженко**

(Институт металлургии и специальных сплавов АН УССР)

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ НЕПОДВИЖНОЙ КАПЛИ

Дан обзор существующих методов измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов. Для исследования поверхностного натяжения металлов при высоких температурах обоснован выбор метода неподвижной капли. Измерение размеров капли проводилось после фотографирования ее и определения коэффициента увеличения. Измерено поверхностное натяжение олова в диапазоне 251—882°. Получены следующие результаты для двух серий опытов: $\sigma = 542 - 0,065 (t - 232) \pm 6$ дн/см, $\sigma = 545 - 0,051 (t - 232) \pm 2$ дн/см. Воспроизводимость доведена до 0,5%.

Произведены замеры поверхностного натяжения сплавов олово — титан (до 0,083% Ti) при температуре 300°. Обнаружена высокая поверхностная активность титана в олове (0,083% Ti снижают поверхностное натяжение с 539 дн/см до 155 дн/см).

Построена изотерма адсорбции титана в олове, которая проходит через максимум. Малые добавки титана к олову (0,01—0,1% Ti) приводят к измельчению зерна рекристаллизованных после деформации сплавов.

А. М. Чернышев
(Институт металлургии АН СССР)

ВИСКОЗИМЕТРИЯ ШЛАКОВ

Изучение вязкости металлургических шлаков и систем, лежащих в основе реальных шлаков, началось позднее изучения многих других их физико-химических свойств, как, например, температура плавления и теплосодержание.

Первые систематические исследования вязкости шлаков относятся к 1916—1918 гг. С тех пор исследования в этой области не прекращались, благодаря чему был

накоплен значительный опыт в конструировании и использовании вискозиметров для измерения вязкости металлургических шлаков при высоких температурах.

Большинство вискозиметров основано на методе коаксиальных цилиндров.

Фейльд, Херти, Мак-Кефери (США), Дипшлаг и Гартман (Германия), Рудла (СССР) пользовались вискозиметрами с вращающимся тиглем и неподвижным, подвешенным на упругой нити шпинделем. Вязкость определялась по углу закручивания нити. Конструктивная сложность таких приборов и трудности работы с ними заставили в дальнейшем отказаться от них.

Более удобным и простым является сочетание неподвижного тигля и вращающегося шпинделя. В вискозиметрах Воларовича и Трекало, жестко закрепленный шпиндель приводится в равноускоренное вращение падающими грузами. Большим распространением в работах Селиванова, Семина, Сокольского, Цылева, Михайлова, Маханова и других пользовались вискозиметры Селиванова-Шнейзмана и Гребенникова, у которых подвешенный на упругой нити шпиндель равномерно вращается в неподвижном шлаке.

К приборам, требующим изотермического режима для измерения вязкости, относятся также вискозиметры, основанные на принципе затухающих крутильных колебаний подвешенного на упругой нити шпинделя в неподвижном шлаке (Зверев, Воларович, Магин и Ханна, Дмитриевский и др.).

В современной практике вискозиметрии шлаков все большее распространение получают ротационные электровискозиметры (Цылев, Жило, Киришкин, Микишвили, Соколов, Карязин, Дадабаев и др.), позволяющие вести непрерывное динамическое измерение вязкости в условиях изменяющейся температуры шлаков. Необходимо улучшить конструкции вискозиметров, работающих по этому принципу, с целью повышения их чувствительности и расширения возможностей их применения.

Кроме метода коаксиальных цилиндров, в прошлом использовался метод вытягивания из шлака шара под действием определенной нагрузки (Хенлейн, Эндель, Лоскутов).

Г. В. Мусорин и А. И. Холодов ВЯЗКОСТЬ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

При выплавке электростали широко применяется диффузионное раскисление. Полнота раскисления этим методом в сильной степени зависит от скорости диффузии, которая при прочих равных условиях определяется вязкостью.

Литературные данные свидетельствуют, что вязкость металлов является величиной незначительной по сравнению с вязкостью шлака.

Но, несмотря на важность данных о вязкости шлаков, величина ее и зависимость от температуры мало изучены. Для изучения вязкости шлаков авторы остановились на методе коаксиальных цилиндров.

В основу конструкции прибора была положена с некоторыми изменениями идея вискозиметра Гребенникова. Градуировка вискозиметра производилась по эталонным жидкостям, состоящим из трансформаторного масла и канифоли в различных концентрациях. Вязкости этих жидкостей определялись заранее методом Стокса.

Плавильным агрегатом служила печь Таммана с графитовым трубчатым нагревателем, служившим одновременно тиглем, питаемым от трансформатора мощностью 20 кВА.

Температура измерялась платино-платинородиевой термомпарой, подводимой снизу.

Исследовались синтетические и заводские шлаки восстановительного периода электроплавки. Для приготовления синтетических шлаков употребляли четыре исходных материала: известь, кремневую кислоту химически чистую, магнезит и плавиковый шпат.

Перед замерами вязкости через каждые 10—15 мин. шлак перемешивался графитовой палочкой по всей высоте тигля. При помощи этой методики было произведено измерение вязкости синтетических шлаков с целью выявления влияния на вязкость колебания концентраций CaO и SiO_2 в пределах, имеющих место в восстановительном периоде.

В результате измерений было установлено следующее:
1) до температуры 1450—1470° вязкость с увеличением температуры резко понижается;

- 2) при температуре 1460—1500° кривая зависимости вязкости от температуры имеет перегиб;
- 3) при температуре выше 1600° вязкость шлаков понижается до 0,25—0,5 пуаза;
- 4) наиболее полной характеристикой, определяющей величину вязкости шлака, является отношение

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + (\text{CaF}_2)}$$

Эту величину можно назвать фактором вязкости.

Измерения вязкости электропечных шлаков показали следующее:

- 1) вязкость шлаков восстановительного периода колеблется в широких пределах;
- 2) шлаки начала восстановительного периода имеют точку перегиба кривой $\eta = f(t)$ при температуре 1415°; величина вязкости понижается и при температуре 1550° становится меньше 1 пуаза;
- 3) по ходу восстановительного периода вязкость шлаков повышается, перегиб кривой $\eta = f(t)$ происходит при более высоких температурах;
- 4) величиной, с достаточной полнотой характеризующей вязкость шлака, является отношение

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + (\text{CaF}_2)}$$

Когда это отношение равно единице, шлак быстро снижает вязкость, и при температуре 1100° величина ее достигает 1 пуаза.

С повышением величины этого отношения вязкость шлаков увеличивается и даже при температуре 1600° остается достаточно высокой.

А. Ю. Дадбаев

(Институт металлургии и обогащения АН Казахской ССР)

ВИСКОЗИМЕТР, РАБОТАЮЩИЙ ПО ПРИНЦИПУ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ИНДУКЦИИ

В Институте металлургии и обогащения АН Казахской ССР сконструирован ротационный электроиндукционный

метр, работающий по принципу электромагнитной индукции.

Моторчик постоянного тока, мощностью 20 вт, приводит во вращение шпиндель, погруженный в неподвижный шлак, и микрогенератор, величина э. д. с. которого измеряется милливольтметром. В этом случае величина э. д. с. микрогенератора зависит только от числа оборотов его ротора, которое при постоянном напряжении (25 в) на клеммах мотора является функцией только лишь сил вязкостного сопротивления шлака вращению шпинделя. Градуировка вискозиметра производится растворами каинифоли в трансформаторном масле, вязкость которых предварительно определялась методом Стокса. Прибор позволяет проводить динамическое измерение вязкости шлаков. Точность показаний при работе на вискозиметре составляет 8—12%.

Н. А. Торопов и И. А. Бондарь

(Институт химии силикатов АН СССР)

ВЛИЯНИЕ ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Оксиды кальция, алюминия и кремния составляют основу доменных шлаков. В работе рассмотрено влияние CaF_2 на кристаллизацию шлаков данной системы и на активизацию вязких свойств доменных шлаков.

Синтетические шлаки составлялись из углекислого кальция (99,88% CaCO_3), глинозема (99,99% Al_2O_3), кремнезема (99,90% SiO_2), фтористого кальция (97,09% CaF_2).

Приготовление проб заключалось в смешивании CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , растирании смеси, формовке и плавлении в дуговой печи. Пробы растирались и к ним добавляли CaF_2 , смесь загружали в тигель, закрывали пробкой и подвергали нагреву в печи.

Добавки до 1,5% CaF_2 приводили к значительному росту кристаллов выделяющихся фаз.

Добавка 1,5—5% CaF_2 не привела к дальнейшему увеличению размеров кристаллов, но заметно снизила

температуру кристаллизации (на 50—70°), уменьшила вязкость шлака (при пониженной температуре значение вязкости уменьшается более чем в два раза).
Введение CaF_2 не влияет на характер плавления отдельных соединений, но смещает границы устойчивости отдельных фаз. При 5% добавки CaF_2 показатель преломления стекол понижается на 5—6 единиц в третьем знаке.

В исследованной части четверной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$, примыкающей к стороне $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и содержащей 20—65% SiO_2 и до 80% Al_2O_3 построен разрез с постоянным содержанием CaF_2 (5%).

Б. М. Ленинский и О. А. Есин
(Институт металлургии Уральского филиала АН СССР)

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТИТАНИСТЫХ ШЛАКОВ

Приведен обзор исследований, где измерение электропроводности позволяло делать выводы о структуре расплава.

Исследование проведено при помощи электрического мостика переменного тока высокой частоты, что позволяет избежать поляризации на электродах. Однако это потребовало принятия ряда мер для компенсации паразитных емкостей, вызывающих сдвиг тока по фазе в смежных ветвях моста.

В роли нагревателя использовалась трубчатая угольная печь сопротивления. Тигель изготавливали из технического железа, электроды диаметром 2,5 мм — из молибдена. Глубина погружения электродов замерялась с точностью 0,2 мм посредством микрометрического винта. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, примыкающей к тиглю.

Подробно рассмотрено влияние различных факторов на точность результатов. Суммарная ошибка составляет 14%. Измерена электропроводность систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, $\text{FeO} - \text{TiO}_2$, $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ при различных составах и температурах. С увеличением содержания TiO_2 происходит падение электропроводности, как у силикатных расплавов.

Электропроводность шлаков системы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ больше, чем шлаков системы $\text{FeO} - \text{TiO}_2$, и превышает электропроводность силикатных систем $\text{MnO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{SiO}_2$.

У системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ электропроводность выше, чем у системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

Обнаружено, что даже у расплавов с большим содержанием TiO_2 отсутствуют резкие скачки проводимости при температуре начала кристаллизации, что, возможно, обусловлено либо наличием электронной проводимости, либо появлением при кристаллизации в гетерогенной системе жидкости с большой электропроводностью. Энергия активации проводимости в жидком состоянии больше, чем в гетерогенной системе.

На изотермах электропроводности имеются перегибы, отвечающие составам конгруэнтно плавящихся соединений Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 и Mn_2TiO_4 . Энергия активации плавно уменьшается с ростом содержания TiO_2 в системах $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, в то время как для системы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ она достигает максимума вблизи инконгруэнтно плавящегося соединения MnTiO_3 .

Ю. М. Шашков
(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКОВ

При проведении опытов по изучению электропроводности жидких шлаков необходимо знать величину постоянной измерительной ячейки, в которой идет эксперимент. Постоянная определяется структурой электрического поля в электролите, она равна отношению ϵ_0/C , где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме; C — электрическая емкость ячейки в воздухе. Расчетные значения постоянной хорошо совпадают с экспериментально определенными величинами. Приведены примеры вычисления постоянных для различных случаев.

Изменение частоты тока не сказывается на измеряемой электропроводности жидкого шлака. При расчетах

необходимо учитывать электросопротивление подводящих проводов. В предлагаемой установке тигель, являющийся одним из электродов, помещали либо внутрь индукционной катушки, либо в печь Таммана. По центру тигля опускали второй электрод. Измерение электросопротивления расплава проводили при помощи вольтметра и амперметра. Удельную электропроводность вычисляли по разности измеренных сопротивлений при двух погружениях центрального электрода. Постоянная ячейки получена расчетным путем. Исследована зависимость удельного электросопротивления от температуры шлаков системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ при различном отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ и содержании 4,2 и 6,6% Cr_2O_3 .

Ю. П. Никитин и О. А. Есин
(Уральский политехнический институт)

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО СО ШЛАКОМ

Измерение плотности заряда производилось двумя способами: по наклону электрокапиллярных кривых и по токам заряжения.

В первом случае вследствие трудности подбора материала капилляра авторы отказались от капиллярного электрометра, обычно применяемого для решения таких задач. Был применен метод неподвижной капли.

Опыты проводились с синтетическими шлаками различных составов, полученными из чистых окислов CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O и со сплавами железа с углеродом (2,5–4,7% C) и фосфором, марганца с углеродом (7% C) и сульфидами никеля и меди. Во всех случаях рост катодного потенциала приводил к снижению межфазного натяжения.

В опытах второй серии измерялись токи заряжения при образовании новой поверхности раздела металл — шлак. Для этой цели применялись тигли из плавенной магнезии специальной формы.

Выдавливание капли металла через шлак приводило к появлению тока во внешней цепи. Направление тока ука-

зывало на отрицательный заряд поверхности капли металла.

Плотности заряда, определенные двумя способами, удовлетворительно совпадают по величине. Отрицательный заряд на границе металл — шлак приводит к адсорбции катионов шлака, что влияет на величину межфазного натяжения.

В. В. Михайлов и С. Г. Братчиков
(Уральский политехнический институт)

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ШЛАКОВ И ТЕПЛОТ ИСПАРЕНИЯ ГИДРАТНОЙ ВЛАГИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Приведен анализ способов изучения теплот образования и теплот разложения веществ.

Авторы приходят к выводу, что преимущество остается за прямыми методами измерения теплот указанных процессов.

Для этой цели применена калориметрическая бомба. Источником тепла служил процесс сгорания навески древесного угля в атмосфере кислорода. Разница в подъеме температуры при сгорании холодной навески угля и навески угля с окислами принимается для расчета теплоты процессов.

Найдены теплоты образования химических соединений Ca_2SiO_4 и CaSiO_3 и высокоглиноземистых синтетических шлаков, состоящих из CaO , Al_2O_3 , SiO_2 .

Теплота разложения гидратов определялась непосредственным измерением расхода тепла на обезвоживание гидратосодержащих материалов (бокситы, каолин, бурые железняки). Метод может быть использован, когда отсутствуют побочные процессы, как, например, окисление, разложение углекислых соединений и т. д.

М. В. Носенко и Н. А. Ондеев
(Институт металлургии и обогащения АН Казахской ССР)

**МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ
И ТЕПЛОПОТРЕБЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЛАВОК**

Теплосодержание металлов, шлаков, штейнов и теплопотребление шихты являются важными термическими величинами, знание которых необходимо для установления расхода топлива, к. п. д. металлургических печей, термического режима и т. д. В настоящее время термические эффекты реакций, происходящих в процессе плавки, еще недостаточно изучены.

Наиболее удовлетворительные результаты могут быть получены при применении метода количественного термического анализа (теплового потока), усовершенствованного которого занимались многие исследователи.

С 1981 г. в Институте металлургии и обогащения АН Казахской ССР начали работу по изучению теплосодержания сульфидов тяжелых металлов и их сплавов (штейнов). В процессе работы было собрано и опробовано три различных варианта установок, работающих по одному и тому же принципу, и выбран наиболее совершенный вариант.

Для расчета величины теплосодержания был применен графический способ. Расчетные формулы, применявшиеся до настоящего времени рядом авторов, могут быть легко связаны с этим методом и выведены из него.

Установлено, что графический способ расчета позволяет определить теплосодержание по методу термического количественного анализа. Этот метод отличается от аналитического метода простотой, достаточной точностью, минимальной затратой времени. Он дает возможность определять теплосодержание исследуемых веществ по ходу опыта при любой заданной температуре.

По этому методу может быть определено теплосодержание для большого интервала температур, начиная от комнатной температуры и кончая любой конечной температурой, и полный баланс тепла.

Аппаратурное оформление метода отличается простотой.

В. М. Щедрик
(Институт металлургии АН СССР)

**ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
ПРОЦЕССОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

Установка, предназначенная для исследования кинетики и равновесия химических процессов при температуре до 2000° и давления до 10 атм, состоит из печи, весов, расходомерных приборов, устройств для очистки газа и т. д.

Электрическая печь мощностью в 5 ккал герметизирована в объеме стального водоохлаждаемого кожуха. Ее графитовый нагреватель диаметром 25 мм в сечении имеет боковое отверстие для уравнивания давления по обе его стороны, что устраняет зависимость рабочих параметров опыта от механической прочности материала нагревателя.

С печью герметически сочленяются весы, позволяющие непрерывно взвешивать исследуемую пробу весом 5—20 г с точностью ± 10 мкг непосредственно под давлением. Упругим элементом весов служит плоская пружина из бериллиевой бронзы, один из концов которой закреплён, а другой (несущий зеркало) шарнирно подвешен. Крепление пружины по схеме статически неопределимой балки уменьшило напряжения и релаксацию пружины при достаточно эффективном превращении ее прогиба в поворот зеркала. Взвешивание сводится к наблюдению с расстояния около 3 м положения отражения прозрачной освещенной шкалы относительно визира зрительной трубы оптического теодолита кратностью 25,3.

Предусмотрена возможность закалки пробы, для чего служит плавное звено (нихромовая проволока толщиной 0,1 мм) в холодной части цепи подвески тигля. Звено в нужный момент плавится током силой около 1 а, подведенным к корпусу весов и к нагревателю. Цепь замыкается соприкосновением тигля с нагревателем при легком наклоне печи относительно оси вращения.

Температура измеряется платино-платинородиевой термопарой, свободно выводимой в кварцевый чехол, пропущенный сквозь резиновый уплотнитель, а также оптическим и радиационным пирометрами. Последний использован

также в качестве датчика терморегулятора в опытах с длительной выдержкой навески при высокой (свыше 1000°) температуре.

Для очистки газа под давлением от нежелательных примесей (CO_2 , H_2O , O_2 , H_2S) служат поглотительные сосуды с твердым и жидким поглотителями.

Минутный и суммарный расход газа в пределах 40—800 мл/час измеряется с точностью до 1 л четырехкапиллярным реометром и мокрым лабораторным газгольдером емкостью 155 л.

Установка успешно применена для изучения влияния давления на кинетику восстановления железной руды газовыми смесями различного состава, а также на равновесную концентрацию кремния в железе в процессе углетермического восстановления SiO_2 .

А. А. Вертман и А. М. Самарин
(Институт металлургии АН СССР)

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДОМ В ВАКУУМЕ

Описана установка, применявшаяся для изучения кинетики реакций углетермического восстановления оксидов хрома и ванадия. Установка состоит из печи сопротивления и аналитических весов. Нагревательным элементом служит вольфрамовая спираль.

Для измерения температуры производится градуировка печи по мощности, потребной для расплавления веществ с известной температурой плавления (медь, никель, платина). Откачивающий пост состоит из диффузионного масляного и механического насосов.

Взвешивание производится на электромагнитных весах, помещенных в стеклянный колпак.

Ток, необходимый для приведения весов в состояние равновесия, фиксируется потенциометром ПП.

Для записи результатов взвешивания использовано фотоэлектрическое реле.

При отклонении весов от положения равновесия фотоэлектрическое реле включает моторчик, соединенный с движком реохорда. Перемещение движка реохорда вызывает изменение

силы тока в цепи соленоида, и весы возвращаются в исходное положение. Падение напряжения на образцовом сопротивлении, которое последовательно включено в цепь соленоида, фиксируется электронным потенциометром. Точность взвешивания составляет $\pm 0,01$ г. В печи можно получить температуру до 2000°.

Ф. Я. Галахов

(Институт химии силикатов АН СССР)

ЗАКЛЮЧНАЯ МИКРОПЕЧЬ НА ТЕМПЕРАТУРУ ДО 2500°

Описана печь для нагрева силикатов и других материалов (размер кусков 2—3 мм). Нагреватель изготавливается из вольфрамовой проволоки. Рабочее пространство печи представляет собой цилиндр высотой 20 мм и диаметром 5,5—6 мм. Спираль защищена 3—5 танталовыми экранами. Образец помещают в печь и закаливают при помощи специального приспособления. Сбрасывание образца из горячей зоны печи производится смещением опорного стержня при помощи магнита.

Печь изолируется от окружающей среды колпаком из молибденового стекла. Для эвакуации системы служат диффузионный и форвакуумный насосы. Для нагрева образца до 2500° требуется ток силой до 40 а при напряжении 25 в. Температура изменяется оптическим пирометром, который градуируется по веществам с известной температурой плавления ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 1600°, Al_2O_3 2050°, La_2O_3 2320°, BeO 2520°). Пользуясь теми же веществами с известной температурой плавления, можно откалибровать вольтметр, показывающий напряжение на нагревательной спирали, и нанести на нее температурную шкалу.

Образец нагревается до максимальной температуры за 60 сек. Охлаждение до температуры 500—600° происходит в течение 2—3 сек. Весь опыт, включая установку образца, откачку системы и наполнение инертным газом, длится не более 15 мин.

В. С. Михеев
(Институт металлургии АН СССР)

КОНТАКТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Температуру кристаллизации металлов и металлических сплавов определяют термометрами, пользуясь градуировочной кривой т. э. д. с. — температура, или оптическое пирометрами с поправкой на абсолютно черное тело. Известны и другие способы определения температуры плавления металлов и сплавов (например, пироскопический — по склонению керамических конусов при их нагреве), сравнительные способы измерения температуры плавления (например, способ закалики металлических образцов и последующего изучения микроструктуры и установления по данным микроструктурного анализа температур начала оплавления сплавов).

Установлено, что измерение температуры металла в жидком и твердом состоянии при помощи термометра является более объективным и точным методом по сравнению с указанными выше другими методами. Более точные показания температуры термометра может дать в том случае, если ее горячий спай непосредственно будет введен в расплав, при этом тепловая инерция горячего спая термометра будет сведена к малым долям секунды. Однако измерение температуры большого количества жидкого металла невозможно вследствие распада горячего спая расплавленного металла.

В данной работе производилось измерение т. э. д. с. при непосредственном соприкосновении горячего спая термометра с каплей металла, образующейся в точке площадью 1—2 мм² в момент расплавления металлического образца под действием электрического тока.

При помощи контактного метода по реперным точкам меди, никеля, железа, титана, ниобия и молибдена проведена градуировка вольфрам-танталовой термометры, построена кривая т. э. д. с. — температура. Установлено, что т. э. д. с. с повышением температуры непрерывно возрастает с 13,5 до 20,5 мВ, проходит при температуре ~ 2200°

через максимум, которому соответствует т. э. д. с. 21,2 мВ, и при последующем повышении температуры кривая снижается к оси температур. Таким образом, применение вольфрам-танталовой термометры возможно только для измерения температуры менее 2000°.

Вследствие того, что вольфрам и тантал сильно окисляются на воздухе, термометра, составленная из этих металлов, может применяться только в вакууме или в специальных защитных средах.

Проведена градуировка контактным методом платино-платинородиевой термометры, построена диаграмма т. э. д. с. — температура. Установлено, что кривая т. э. д. с. в интервале 1084 — 1500° изменяется почти по прямой линии.

При помощи платино-платинородиевой термометры для определения контактным методом температур плавления металлических сплавов построены диаграммы плавкости систем титан — хром; титан — алюминий (до 10% Al); никель — молибден (до 35,9% Mo). Полученные диаграммы плавкости последних двух систем хорошо согласуются с литературными данными.

Контактный метод позволяет определять температуру плавления химически чистых металлов и различных металлических сплавов и на основе полученных данных строить диаграммы плавкости двойных и более сложных металлических систем, кристаллизующихся с образованием твердых растворов. В этом отношении контактный метод является весьма ценным в области физико-химического анализа металлических систем на основе тугоплавких металлов и в области металлургического производства различных сложнотермических сплавов, температура плавления которых неизвестна.

В. Н. Еременко, Г. В. Зудилова и Л. А. Гавеская
(Институт металлургии АН УССР)

О СТРОЕНИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ХРОМ — НИОБИЙ

С целью построения диаграммы состояния системы хром — ниобий исследовали строение плавленных и приготовленных спеканием сплавов этих металлов.

Литые образцы приготовлены в высокочастотной печи в защитной атмосфере аргона. Исходными материалами были металлические порошки электролитического хрома и ниобия, из которых готовили смеси и прессовали брикеты. Эти брикеты и использовали в качестве шихты.

При изготовлении сплавов спеканием из смесей заданного состава также изготавливали брикеты, которые спекали токами высокой частоты при температуре 1530—1580° в атмосфере водорода.

Исследование литых и термически обработанных сплавов и сплавов, приготовленных спеканием, показало, что чистый хром имеет полидрическую структуру с неметаллическими включениями. Сплав с 1,6% Nb имел в отожженном состоянии также полидрическую структуру гомогенного твердого раствора.

В сплаве с 4,6% Nb наблюдается первое выделение эвтектики на границах зерен. С повышением содержания ниобия количество эвтектики увеличивается, достигая максимума при 33,1% Nb. Эвтектическая точка находится между 33 и 26% Nb, но значительно ближе к первому составу.

Исследование показало, что в изучаемой системе образуется металлическое соединение, содержащее около 47,3% Nb. Это соединение с компонентами дает эвтектику. Температура эвтектической кристаллизации интерметаллида с твердым раствором на основе хрома равна 1660°, а эвтектический состав — вблизи 31% вес. Nb; эвтектика ниобия при кристаллизации с твердым раствором на основе хрома составляет 66% вес. Nb.

На основе ниобия и хрома образуются первичные твердые растворы. Растворимость ниобия в хrome при 1350° составляет около 3% вес.

Я. И. Ольшанский
(Институт геологических наук АН СССР)

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕТОДОМ ПАДАЮЩЕЙ КРУПИНКИ

Рассмотрены основные экспериментальные трудности при исследовании равновесий в области температур свыше 2000°. Разработан теоретически и проверен на системе $MgO-SiO_2$ новый метод изучения равновесий, использующий большую скорость процессов при высоких температурах.

Опыты проводились на печи с нагревателем, выполненным в виде графитовой трубы длиной 800 мм и внутренним диаметром 17 мм. В печи достигалась температура до 3000°. Температуру измеряли оптическим пирометром.

Изучаемые вещества формовались в таблетки, обжигались, дробились и рассеивались на крупинки диаметром 0,2—0,5 мм. Метод требует тщательного истирания и перемешивания препаратов.

Метод опробован для определения температур плавления CaO , BeO , Mo и сплавов $Mo-W$, а затем и для проверки диаграммы состояния $MgO-SiO_2$.

Температура плавления MgO определена экстраполяцией и равна 2940°.

А. П. Пронов
(Институт металлургии АН СССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДИСТЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В задачу исследований входило определение жидкотекучести, пластичности при температуре кристаллизации, температуры ликвидуса, усадки в процессе кристаллизации и дальнейшего охлаждения.

Из приборов, применяемых для определения жидкотекучести, стали, наиболее удобным для практического применения в настоящее время является прибор Нехендзи-Самарина (V-образная проба). Кроме определения

жидкотекучести, этот прибор можно также приспособить для определения другой важной характеристики металла — способности противостоять усадочным напряжениям при температуре кристаллизации или близкой к ней.

Жидкотекучесть металла, зависящая от его вязкости, поверхностного натяжения и образования поверхностных окисных пленок, при отливке слитков имеет большое значение. Из факторов, определяющих жидкотекучесть, в условиях производства стальных слитков имеет значение вязкость сплава. От этого свойства зависит скорость разлики и плотность строения слитка, способность пропитывать усадочные поры, образующиеся в центральных зонах слитков.

При температуре ниже ликвидуса течение стали по холодному литниковому каналу, по видимому, невозможно. Из 60 опытов по замеру температуры жидкой стали в процессе разлики в промежуточном ковше только один раз удалось зарегистрировать случай разлики 1 т стали с температурой на 4° ниже температуры ликвидуса в конце разлики плавки, продолжавшейся 24 мин. при сильно разогретом промежуточном литниковом устройстве. При малом перегреве металл, как правило, застывал в литниковом канале. По пробе на жидкотекучесть Нехендзи-Самарина можно определить жидкотекучесть стали при определенном ее перегреве над ликвидусом (не менее 10°). Сталь с более низким перегревом при заполнении формы теряет перегрев и не затекает в узкий канал или затекает туда на 2—3 см.

Вследствие большой интенсивности охлаждения тонких образцов в металлической форме и спирали, заливаемой в земляную форму, эти пробы сравнительно мало чувствительны к большому перегреву над температурой ликвидуса, но они чувствительны к изменению содержания неметаллических включений. То и другое является достоинством проб.

Совместное определение жидкотекучести и пластичности стали при кристаллизации представляет большой интерес. Часто высокие показатели жидкотекучести и пластичности совпадают. Если испытания на жидкотекучесть и пластичность производятся при одинаковом перегреве над ликвидусом, то по пробе на жидкотекучесть и пластичность можно оценить свойства того или иного

сплава разных плавов. Однако есть марки стали, которые дают высокие показатели жидкотекучести и пластичности независимо от величины перегрева.

Определение усадки стали при кристаллизации имеет также большое значение. Значение имеет не только общая величина усадки, но и интенсивность ее развития в процессе кристаллизации и при температуре, близкой к ней. В этот момент в металле возникают горячие трещины, если имеется торможение усадки. Хотя эти трещины могут возникать в металле в его твердо-жидком состоянии, т. е. когда в нем образовался сплошной скелет кристаллов и еще остаются прослойки жидкости, но, как правило, эта жидкость в слитках железо-углеродистых сплавов не заполняет образующихся трещин. Развитие усадки, опережающее развитие прочностных и пластических свойств металла, является основной причиной образования горячих трещин.

И. А. Андреев и Б. З. Розенберг
(Ленинград)

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ЦВЕТОВАЯ ПИРОМЕТРИЯ ЖИДКОЙ СТАЛИ В МАРТЕНОВСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Положительные результаты измерения цветной температуры жидкой стали разнообразных марок в ванне и струе, проведенные на лабораторной печи при помощи цветового пирометра ЦЭП-2, позволили перейти к контролю жидкого металла в условиях мартеновского производства.

На основании работ, проведенных на мартеновской печи, удалось разработать методику надежного температурного контроля при помощи ЦЭП-2 как по ходу мартеновского процесса (путем регистрации с ничтожной инерционностью температуры металла в специальной пробной ложке), так и при выпуске металла, на желобе мартеновской печи и на разлилке.

Систематическое применение прибора ЦЭП-2 для контроля температуры струи стали на желобе при выпуске из мартеновской печи показало надежность измерения,

высококачественный характер записи, полное исключение влияния дыма на показания прибора.

Успешно проводились также измерения температуры стали в струе под ковшем при переливе.

Опыт применения ЦЭП-2 в мартеновском цехе позволяет заключить о высокой эффективности автоматического контроля цветовой температуры жидкой стали при помощи ЦЭП-2, необходимости быстрого широкого применения этого прибора в мартеновском производстве.

Для наиболее рационального применения приборов ЦЭП-2 в металлургическом производстве целесообразно включение их по схеме многоточечной регистрации.

СЕКЦИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ПЛАВКИ, ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

А. А. Фогель

(Институт металлургии АН СССР)

БЕСТИГЕЛЬНАЯ ПЛАВКА ПРИ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ

Анализ работы индукционных лабораторных печей показывает возможность нагрева и плавления металла со значительно меньшими потерями мощности, чем в настоящее время.

При большой мощности металл можно плавить в медном кристаллизаторе или на гарнисаже. Приведены схемы устройств для получения слитка в медном кристаллизаторе из проплаваемых цилиндрических заготовок и для плавки в металлизированном графитовом или спрессованном из металлического порошка тигле.

Поле большой напряженности внутри индуктора вытесняет расплавленный металл в сторону поля с меньшей напряженностью. При мощности 1,7 кет над индуктором свободно плавает медная воронка с грузом весом 4,9 кг. Поле вытесняет жидкий алюминий из кристаллизатора вверх в виде длинного столбика. Таким путем наполняли жидким металлом изложницы, находившиеся над индуктором. При погружении индуктора в жидкий алюминий не происходило короткого замыкания, так как поле отгоняет металл от витка индуктора. При бестигельной плавке существует опасность вытекания тонкой струи расплавленного металла из общего объема, плавающего в воздухе.

□ Сообщение по технике

57

Предложена конструкция индуктора, питаемого двумя частотами, из которых одна поддерживает металл во взвешенном состоянии, другая оплавляет его. При изменении напряженности и частоты поля изменяется диаметр струи металла, проходящего через индуктор. Струю алюминия таким способом уменьшали в 10 раз. Это явление можно использовать при непрерывной разливке стали, при непрерывной отливке труб, если вводить индуктор внутрь струи.

Описан способ плавления рифленых заготовок, могущий найти применение в зонной плавке металла.

А. Б. Березин и Ю. М. Степанов
(Ленинградский физико-технический институт АН СССР)
**ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ**

В связи с потребностью физики в полупроводниковых материалах возникла задача получения алюминия высокой чистоты с содержанием примесей не более $10^{-4}\%$. Наиболее чистый алюминий, выпускаемый нашей промышленностью, марки АВ-000 содержит $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}\%$ примесей.

Для получения алюминия требуемой чистоты авторами был применен метод зонной плавки, с успехом применявшийся ранее для получения чистого германия и кремния.

Эффективность очистки от примесей определяется коэффициентом распределения их, который представляет собой отношение концентраций примесей в кристалле и расплаве при равновесном процессе кристаллизации:

$$K = \frac{C_s}{C_L}$$

Значение K обычно меньше единицы, так как растворимость примесей, как правило, увеличивается при расплавлении.

Коэффициент распределения может быть вычислен по соответствующей диаграмме состояния, но это затруд-

нено неопределенностью хода кривых ликвидус и солидус при очень малых концентрациях второго компонента, поэтому обычно коэффициент распределения определяется опытным путем.

Авторы определяли K для примесей (медь, кремний, железо, магний) методом выращивания малого кристалла из большого объема. При этом методе в процессе роста кристалла концентрация примесей в расплаве остается практически постоянной и K определяется непосредственно из указанного соотношения.

Алюминий расплавляется в графитовом тигле емкостью 1,5 л. Затравкой служит алюминиевый (АВ-000) квадратный стержень сечением 16 мм² и длиной 20 мм. Скорость вытягивания составляла 5 мм/час. Она, по литературным данным, обеспечивает условия кристаллизации, близкие к равновесным. После 3 час. скорость вытягивания поднималась до 20 см/час. При такой скорости заметного разделения не происходило и $C_s = C_L$.

Коэффициент K определялся из данных спектрального анализа на участке, вырастившем со скоростью 5 мм/час.

Полученные значения сравнивались с вычисленными из диаграммы состояния.

Хорошее совпадение отмечалось только для K меди, так как на диаграмме Си — Аl линии солидуса и ликвидуса имеют постоянный наклон и K не зависит от концентрации.

При проведении зонной плавки K может быть вычислено из анализа кривых зависимости концентрации от длины стержня при равновесных условиях кристаллизации. Так как равновесные условия кристаллизации не наблюдаются, то могут быть получены только значения эффективных коэффициентов распределения, сравнение которых с истинными позволяет выбрать правильный режим.

Зонная плавка алюминия проводилась в графитовых лодочках при вакууме 10^{-5} мм рт. ст.

Лодочку с алюминиевым (АВ-000) стержнем сечением 16 мм², длиной 250 мм помещали в кварцевую трубку диаметром 12 мм. Трубка прилифовывалась к вакуумной системе, обеспечивающей вакуум 10^{-5} мм рт. ст.

Зона плавления нагревалась трубчатой печью сопро-

тивления, длиной 3,5 см. Она укреплялась на каретке, которая приводилась в движение моторчиком Уоррена. Для получения устойчивой збны кварцевая трубка охлаждалась водой.

Плавки проводились при двух скоростях движения каретки: 12 и 3 см/час. При скорости 12 см/час 16 прохождений не дали заметного разделения примесей. При скорости 3 см/час после 10 прохождений был получен стержень, не содержащий на $\frac{3}{4}$ длины следов примесей.

Спектральный анализ образцов, произведенный Физико-техническим институтом АН СССР и Государственным институтом редких металлов, дал сходные результаты (99,9999% Al).

Для оценки эффективности очистки авторами были построены кривые зависимости концентраций от расстояния на стержне. Кривые строились для образца, подвергнутого трехкратной зонной плавке со скоростью 3 см/час. Анализ кривых показывает, что при кристаллизации в данных условиях равновесие установиться не успевает и значения K в этом случае далеки от равновесных.

Для достижения большей эффективности очистки предлагается применить принудительное перемешивание расплава путем высокочастотного нагрева или наложения ультразвукового поля.

Б. Е. Патон, Е. И. Медовар и В. Е. Патон
(Институт сварки АН УССР)

НОВЫЙ СПОСОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОТЛИВКИ СЛИТКОВ

В связи с возрастающей потребностью промышленности в металлах и сплавах с заданными свойствами недостаточно обеспечить высокую степень чистоты исходных материалов; требуется еще не допустить загрязнения металла в процессе его получения.

Институтом электросварки им. Е. О. Патона разработан способ электрической отливки слитков путем последовательного наплавления металла. В плавильном пространстве внутри медного или стального охлаждаемого водой

кокиля-кристаллизатора подается один или несколько расходных электродов. В начале процесса между электродами и поддоном возбуждается дуга, горящая под толстым слоем зернистого сварочного флюса, который, расплавляясь, становится электропроводным и шунтирует дугу. В результате дуга гаснет и начинается бездуговой сварочный процесс. При прохождении тока в жидком флюсе-шлаке выделяется тепло. Оно расходуется на плавление электрода, поддержание шлака и металла в расплавленном состоянии и теплоотвод в стенки кокиля.

Легирующие материалы подаются в плавильное пространство в виде проволоки или мелко измельченной крупки. Степень легирования слитка определяется соотношением количества расплавленного электродного металла и легирующих элементов. Строгое постоянство этого соотношения обеспечивается специальным дозирующим устройством.

Для перемешивания шлака и металла в агрегате предусмотрено вращение поддона вместе со слитком относительно неподвижного кокиля. Применение трех сварочных электродов позволяет использовать трехфазную систему питания.

Процесс электрической отливки слитков может быть непрерывным. При этом можно отливать слитки диаметром 100—300 мм. В зависимости от формы кристаллизатора можно изготовлять слитки не только круглого, но и иного сечения. Способ позволяет отливать и полые слитки в виде труб различного профиля.

Опытно-производственный агрегат ЭСС-2 позволяет изготовлять сплошные и полые слитки длиной до 1500 мм. Его производительность 35—150 кг/час.

Особенности процесса: отсутствуют огнеупорные материалы в зоне плавления металла, шлак защищает металл от действия воздуха.

При этом к флюсам-шлакам предъявляются специальные требования.

Слитки, выплавленные этим методом, имеют четко выраженную осевую направленность кристаллов и отсутствие усадочной раковины. Выход годного чрезвычайно высок.

Несмотря на ряд недостатков, новый способ отливки слитков найдет применение в производстве высоколегиро-

ванных сталей и сплавов с особыми свойствами, получение которых в других металлургических агрегатах либо затруднено, либо связано с понижением качества.

М. И. Виноградов и Р. Е. Рыбчинский
(Научно-исследовательский вакуумный институт)

ТЕХНИКА ИСПАРЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ И ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ ПРИ ПОМОЩИ СФОКУСИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Рассматриваются два типа испарителей: с электростатической фокусировкой и с заворачиванием электронного пучка.

В испарителе первого типа источником электронов служит кольцевой катод из вольфрамовой проволоки, окруженной фокусирующими электродами. Анодом служит образец испаряемого металла, помещенный в углубление медного водоохлаждаемого тигля. Испаритель работает при падении напряжений между катодом и анодом 10 кВ и токе эмиссии до 100 мА. Фокусировка производится отрицательным потенциалом на фокусирующих электродах относительно катода (до 300 В).

Скорость испарения — около 1 мг/сек.

В испарителе второго типа для заворачивания электронного пучка применяется поперечное магнитное поле напряженностью 200—400 эрстед.

Применение магнитного поля позволяет значительно повысить скорость испарения и избежать сильного разрушения катода парами испаряющегося металла.

Применение испарителей целесообразно для нанесения тонких слоев тугоплавких и активных металлов, получения тонких свободных пленок металлов, для металлографических исследований конденсированных многокомпонентных систем по методу С. А. Бекшинского. Целесообразно применение испарителей для плавки небольших образцов тугоплавких сплавов и металлов, а также для зонной плавки.

**Д. П. Зосимович,
Т. Ф. Францевич-Заблудовская,
А. И. Заяц, И. Р. Богатова,
И. Е. Нечасова и А. Т. Василько**

(Институт общей и неорганической химии АН УССР)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ — МОЛИБДЕН И НИКЕЛЬ — ВОЛЬФРАМ

В последнее время особое внимание уделяется методам получения сплавов молибдена, вольфрама и хрома с металлами железной группы.

Данная работа посвящена получению сплавов молибдена и вольфрама с никелем.

В предыдущих исследованиях, проведенных авторами, была выяснена возможность электрохимического получения таких сплавов с содержанием ~20% W из виннокислого и лимоннокислого электролитов.

Недостатками этих методов являлись недолговечность электролитов и загрязненность полученных осадков металлическими примесями.

В развитие этих работ была поставлена задача получения возможно более чистых сплавов никеля с 20% Mo и W и изыскание более долговечных и дешевых электролитов.

По мнению авторов, наиболее подходящим для этих целей является аммиачный электролит.

Авторами было изучено влияние концентрации аммиака в растворе, катодной плотности тока, температуры электролита, а также исследованы анодные процессы.

На основании полученных результатов сделаны следующие заключения.

Увеличение концентрации молибдена и вольфрама при данной концентрации никеля приводит к росту их процентного содержания в сплаве, если опыты проводятся при температуре ниже 30°. Однако это уменьшает выход по току.

Увеличение концентрации аммиака для сплавов обоих типов сопровождается ростом содержания никеля с одновременным падением выхода по току.

Повышение температуры процесса увеличивает выход по току.

С увеличением плотности тока содержание молибдена в сплаве падает; состав вольфрамовых сплавов в этом случае не меняется.

Для получения сплавов с одинаковым содержанием молибдена и вольфрама электролиты должны значительно отличаться по концентрации основных компонентов, что, видимо, связано с различной скоростью диффузии W- и Mo-содержащих ионов.

Опыты на укрупненных установках дают основание считать, что этот метод окажется пригодным для промышленного применения.

Полученные сплавы были достаточно чисты по металлическим примесям (менее 0,01%), но содержали значительное количество неметаллических примесей, в частности азот и кислород.

Д. А. Петров

(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОДЫ ПЛАВКИ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ В ВАКУУМЕ

Полупроводники только при их крайне высокой химической чистоте пригодны для применения в технике.

Это основное требование определяет условия плавки этих материалов. Одно из важнейших условий — материал плавильного тигля. Для кремния этот вопрос не нашел пока окончательного решения. Поэтому в области полупроводниковой металлургии огромную важность приобретает проблема бескислородной плавки.

Вопрос этот может быть решен в различных вариантах с использованием зонной плавки, метода Вернейля, применяемого в настоящее время при изготовлении рубинов и других искусственных минералов, и других методов.

Германий и кремний, обладая высоким удельным сопротивлением, требуют для нагрева высокой частоты (от нескольких мегагерц до нескольких десятков мегагерц). Эта особенность требует разработки специальных генераторов для плавки полупроводниковых материалов.

Требования к чистоте полупроводниковых материалов приводят к необходимости плавки их в вакууме или в атмосфере инертного газа. По той же причине рабочее

пространство печи для плавки не должно содержать легко испаряющихся материалов, высокая температура должна быть сосредоточена по возможности в ограниченном объеме.

Д. А. Петров

(Институт металлургии АН СССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Понятие «чистый металл» достаточно условно.

В любом так называемом «химически чистом» веществе содержание примесей может оказаться достаточно большим, чтобы заметно повлиять на изменение свойств действительно чистого вещества.

При процессах кристаллизации условность понятия «чистое вещество» проявляется особенно ярко.

Вследствие меньшей растворимости примесей в кристалле, чем в расплаве, примесь отщепляется растущим кристаллом в расплав, который вследствие этого постепенно обогащается примесью.

Растущие в жидкости кристаллы получают неравномерного состава: с меньшим содержанием примесей в начале кристаллизации и с большим содержанием в конце кристаллизации.

Этот факт по-разному проявляется в разных условиях кристаллизации: в форме внутрикристаллической ликвации при получении металлических слитков, в форме неравномерного распределения примесей по длине слитка при выращивании монокристаллов и т. д.

Неравномерное распределение примеси в чистом веществе обнаруживается в его структуре и в свойствах в различных формах: в периодическом распределении примеси в кристаллах, в периодичности изменения свойств вещества и т. д.

Применение специальных мер позволяет предотвратить неравномерное распределение примесей при кристаллизации и обеспечить постоянство свойств в объеме вещества.

В. П. Феботов
(Институт металлургии АН СССР)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Приведен краткий обзор существующих методов определения азота в металлах и сплавах.

Метод Кельдаля является наиболее точным и надежным методом определения азота в металлах и сплавах. Описывается один из вариантов этого метода, предложенный Генерозовым. В последний были внесены некоторые конструктивные и методические изменения, состоящие в том, что вода и аммиак отгоняются в приемник, в котором осуществляется непрерывное титрование аммиака. Приемник соединен с водоструйным насосом, который пропускает через систему очищенный атмосферный воздух и обеспечивает необходимый «барботаж» в приемнике и колбе Кельдаля.

Два аппарата работают от одного насоса одновременно: один дает поправку на холостой опыт, другой — процент азота в образце. При этом желательно использовать катализатор, обеспечивающий наиболее полное выделение аммиака. Предлагаются наиболее целесообразные способы растворения некоторых чистых металлов (ванадия, титана, хрома), сплавов и сталей, содержащих кремний, титан, никель, ванадий, вольфрам и т. д.

Г. В. Мусорин и А. И. Холодов
(Горьковский политехнический институт)

ПРИБОР ДЛЯ УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ТВЕРДОЙ СТАЛИ

Прибор для определения содержания водорода в стали состоит из кварцевой печи, манометра Мак-Леода, форвакуумного насоса и соединительных деталей. Образец нагревается в печи до 650—700°; выделяющийся из него водород путем соответствующих операций направляется в замкнутый калиброванный объем. Измеряют давление собранного H_2 и соответствующим расчетом определяют

концентрацию H_2 в анализируемом образце. Анализ образца продолжается 20—26 мин.

Приведена схема прибора и метод расчета содержания H_2 в металле.

Прибор отличается простотой, компактностью, надежностью конструкции и управления.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Е. Ф. Петрова и Л. А. Шварцман. Влияние легирующих элементов на термодинамическую активность углерода в γ -железе | 3 |
| И. И. Корнилов. Методы исследования многокомпонентных систем на основе железа | 4 |
| П. Я. Сальдау. Исследования диаграмм состояния систем из высокоугнеупорных оксидов | 6 |
| С. И. Филиппов. Кинетика процесса обезуглероживания стали | 6 |
| В. В. Аверин, А. Ю. Поляков и А. М. Самарин. Растворимость и активность кислорода в жидких железе, никеле и кобальте и их сплавах | 7 |
| Н. А. Ватолин и О. А. Есин. Влияние различных элементов на растворимость углерода в жидком железе | 8 |
| В. Н. Шихов и О. А. Есин. Методика применения радиоактивных изотопов для исследования кинетики взаимодействия металла со шлаком | 9 |
| А. И. Холодов и Г. В. Мусорин. Прибор для измерения скорости разницы стали | 10 |
| Н. Г. Богданова, П. Я. Грузин, Г. И. Ермолаев и И. Д. Никульский. Изучение движения металла и распределения легирующих элементов в мартеновских печах различной емкости при помощи радиоактивных изотопов | 11 |
| А. Г. Колесников и В. Н. Маслова. Изучение проникновения углеродных засылок в тело слитка при помощи радиоактивных элементов | 12 |
| Е. С. Калинин и А. М. Самарин. Влияние сифонного припаса на загрязнение шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями | 14 |
| М. И. Гольштейн, И. Е. Болотов и П. В. Скляков. Исследование ликвационных явлений в стальном слитке при помощи радиоактивных изотопов | 15 |

68

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Л. Н. Карагинцева. Определение источников загрязнения шарикоподшипниковой стали при помощи радиоактивных изотопов | 16 |
| Р. Е. Рыбчинский и М. И. Меньшиков. Масс-спектрометр МАГ-3 для непрерывного анализа газовых смесей | 16 |
| А. М. Григорьев. Методы и аппаратура для измерения низких давлений | 18 |
| Д. Я. Свет и Е. С. Тилин. Автоматический фотоэлектронный цветовой пирометр ЦЭП-2 | 19 |
| Е. З. Сметков. Методы измерения температуры при плавке в вакууме | 20 |
| М. Я. Меджибожский. Применение термомпар погружения для определения подтема температуры мартеновской ванны при вдувании в металл сжатого воздуха | 21 |
| П. Т. Орешкин. Термисторы на высокие температуры | 21 |
| С. Г. Отливанов и И. А. Соколов. Производственный контроль температуры жидкой стали термомпарами | 23 |
| Н. И. Сведо-Швец и М. В. Приданцев. Термомпара для кратковременного измерения температур, достигающих 2300° | 24 |
| А. А. Рудницкий и И. Н. Торин. Термомпары для измерения высоких температур | 25 |
| А. М. Самарин и Д. Я. Свет. Фотоэлектрическая пирометрия жидкого металла | 26 |
| Д. Я. Свет. Упрощенные системы объективной пирометрии по спектральному отношению | 27 |
| Р. А. Рябов и П. В. Гельд. Скорость диффузии водорода в сталях при высоких температурах | 28 |
| Л. И. Иванов, И. С. Куликов и М. П. Матвеева. Методы измерения термодинамических констант металлов и сплавов при высоких температурах | 29 |
| В. Т. Борисов, В. М. Голицы и Б. Я. Любов. Об абсорбционном методе изучения диффузии по границам зерен металлов | 30 |
| Я. И. Ольшевский. О некоторых явлениях в телах со смешанной электроно-ионной проводимостью | 31 |

СЕКЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| С. И. Попель и О. А. Есин. Методы измерения поверхностного натяжения жидких металлов и шлаков | 33 |
| А. М. Корольков. Поверхностное натяжение и жидкотекучесть сплавов на основе алюминия и цинка | 34 |

69

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| В. Н. Еремченко, Ю. Н. Иващенко и В. И. Ниженко. Измерение поверхностного натяжения металлов методом неподвижной капли | 37 |
| А. М. Чернышев. Вискозиметрия шлаков | 37 |
| Г. В. Мусорин и А. И. Холодов. Вязкость электростепляемых шлаков | 39 |
| А. Ю. Дадабаев. Вискозиметр, работающий по принципу электромагнитной индукции | 40 |
| Н. А. Торопов и И. А. Бондарь. Влияние фтористого кальция на процессы кристаллизации в тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ | 41 |
| Б. М. Лепинских и О. А. Есин. Измерение электропроводности титанистых шлаков | 42 |
| Ю. М. Шапков. Метод измерения электропроводности расплавленных шлаков | 43 |
| Ю. П. Никитич и О. А. Есин. Измерение плотности заряда поверхности жидкого металла, контактирующего со шлаком | 44 |
| В. В. Михайлов и С. Г. Братчиков. Методика определения теплот образования шлаков и теплот испарения гидратной влаги железных руд | 45 |
| М. В. Носек и И. А. Онаев. Метод количественного термического анализа для определения теплосодержания и теплотребования продуктов металлургических плавов | 46 |
| В. М. Шедрин. Лабораторная установка для исследования высокотемпературных восстановительных процессов под давлением | 47 |
| А. А. Вергман и А. М. Самарин. Установка для изучения кинетики реакций восстановления окислов углеродом в вакууме | 48 |
| Ф. Я. Галахов. Закалочная микропечь на температуру до 2500° | 49 |
| В. С. Михеев. Контактный метод определения температур плавления металлов и некоторых металлических сплавов | 50 |
| В. Н. Еремченко, Г. В. Зудилова и Л. А. Гаевская. О строении сплавов системы хром — титан | 52 |
| Я. И. Олишанский. Изучение высокотемпературных равновесий методом плавящей крупинки | 53 |
| А. П. Пронов. Исследование свойств железо-углеродистых и специальных сплавов в жидком состоянии и при температуре кристаллизации | 53 |
| И. А. Андреев и Б. З. Розенберг. Автоматическая цветовая пирометрия жидкой стали в мартеновском производстве | 55 |

СЕКЦИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ПЛАВКИ, ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| А. А. Фогель. Бестигельная плавка при индукционном нагреве | 57 |
| А. Б. Березин и Ю. М. Степанов. Получение алюминия высокой чистоты методом зонной плавки | 58 |
| Б. Е. Патон, Б. И. Медовар и В. Е. Патон. Новый способ электрической отливки слитков | 60 |
| М. И. Виноградов и Р. Е. Рыбчинский. Техника испарения тугоплавких и химически активных металлов в вакууме при помощи сфокусированного электронного пучка | 62 |
| Д. П. Зосимович, Г. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Зинц, И. Р. Богатова, Н. Е. Нечаева и А. Т. Василько. Электрохимическое получение чистых сплавов никель — молибден и никель — вольфрам | 63 |
| Д. А. Петров. Методы плавки германия и кремния в вакууме | 64 |
| Д. А. Петров. Исследование процессов кристаллизации чистых металлов | 65 |
| В. П. Федотов. Определение азота в металлах и сплавах | 66 |
| Г. В. Мусорин и А. И. Холодов. Прибор для ускоренного определения содержания водорода в твердой стали | 66 |

Слано в набор 7/VI 1956 г. Подп. и печать 18/VI 1956 г.
Формат бум. 84x108/16. Тираж 900 экз.
Печ. л. 2,25 = 3,60. Уч.-изд. л. 3,4. Т-102593. Изд. № 1574.
Тел. авт. № 529
Бесплатно
Издательство Академии наук СССР,
Москва, Б-64, Подосиновский пер., д. 21
2-я типография Издательства АН СССР,
Москва, Г-20, Шубинский пер., д. 15

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

А.М. САМАРИН

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ**



Издательство Академии наук СССР
Москва 1956

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

| Страница | Строка | Напечатано | Должно быть |
|----------|------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 13 | 3 стр. | (6) | (9) |
| 18 | ф-ла (14). | $H_{2(r)}$ | $xH_{2(r)}$ |
| 24 | Табл. 1. 3-я стр., 7 стр. | P_{CO} | P_{CO_x} |
| 30 | 9—8 стр. | в концентрации | концентраций |
| 34 | ф-лы (32) и (33) | $FeOCr_2O_3$ | $FeOCr_2O_{3(r)}$ |
| 63 | ф-ла (77) | $lg f_{CO}^{(C)}$ | $lg f_{CO}^{(C)}$ |
| 98 | 22 стр. | части | частич |
| 110 | 18 стр. | [% S'] | [% S] |
| 112 | Подпись под рис. 48 | тиглю казен | тиглю |
| 127 | 14 стр. | $K = \frac{P_{CO}}{[\% C] [\% O]}$ | $K' = \frac{[\% C] [\% O]}{P_{CO}}$ |
| | 7 стр. | $\left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) [a_S]$ | $\left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) : [a_S]$ |
| 152 | 14 стр. | $\Delta \bar{F}_i = RT \ln a_i$ | $\Delta \bar{F}_i = - nFE$ |
| | 15 стр. | $\Delta \bar{F}_i = nFE$ | $\Delta \bar{F}_i = - nFE$ |
| 160 | 1 стр. | Колесникова Т. П., Самарин А. М. | Колесникова Т. П. |

А. М. Самарин

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

А. М. САМАРИН

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ**



Издательство Академии наук СССР
Москва—1956

АННОТАЦИИ

В книге изложены основные положения теории и практики раскисления стали. На основании новейших данных определено поведение кислорода в жидком железе и влияние элементов-раскислителей на растворимость и термодинамическую активность кислорода в жидкой стали. Дана оценка различным факторам, влияющим на образование и удаление неметаллических включений из стали. Особо отмечено значение вторичного окисления стали при ее выпуске из печи и раскиснение. Рассмотрена связь между раскиснением и дебуль-фурацией, взаимодействие между азотом и элементами-раскислителями. Изложена теория раскисления стали в вакууме, приведены результаты исследований по повыше-нию качества стали за счет ее обработки в ковшах под вакуумом и выплавления в вакуумных печах.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников в области металлургии стали. Она может быть использована студентами старших курсов металлургических вузов и аспирантами.

ОТ АВТОРА

На III конференции по физико-химическим основам про-изводства стали был прочитан цикл лекций на тему «Физико-химические основы раскисления стали». Стенограммы этих лекций и являются содержанием настоящей книги. При под-готовке к печати в текст стенограмм внесены некоторые до-полнения и изменения, учитывающие замечания товарищей, а также новые работы, опубликованные после конференции.

ВВЕДЕНИЕ

Кислород является непременным участником современных процессов производства железа и стали. Получение стали в конвертерах, мартеновских и электрических печах невозможно без обезуглероживания жидкого металла. Обезуглероживание необходимо не только для рафинирования чугуна, но и для ускорения и равномерного нагрева ванны жидкого металла, для интенсификации очищения стали от водорода, азота и других вредных примесей.

При выплавке стали в конвертерах и мартеновских печах равновесие между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе, достигается редко. Это значит, что прекращение обезуглероживания после достижения заданного содержания углерода возможно лишь путем снижения концентрации кислорода, растворенного в металле.

Если и можно довести реакцию взаимодействия углерода с кислородом до равновесного состояния, то нельзя устранить выделение окиси углерода из стали при затвердевании последней. Понижение температур повышает активность растворенного углерода и вызывает смещение равновесия экзотермической реакции углерода с кислородом в сторону образования окиси углерода. Уменьшение растворимости как углерода, так и кислорода в железе с понижением температур также благоприятствует развитию реакции обезуглероживания. Таким образом, получение плотных слитков и отливок исключено, даже если содержание кислорода в жидкой стали перед ее выпуском из печи отвечало состоянию равновесия с углеродом. Устранить взаимодействие между углеродом и кислородом после выпуска стали из печи, очевидно, можно в том случае, если концентрация растворенного кислорода будет ниже отвечающей равновесию с углеродом при температурах вплоть до затвердевания стали.

Наличие в жидкой стали растворенного кислорода, как известно, определяет степень и скорость очищения металла не

только от углерода, но и от фосфора, серы, обуславливает степень окисления легирующих элементов.

Получение стали с минимальным содержанием кислорода является основной, но не единственной задачей процесса раскисления стали. Необходимо иметь в виду, что раскисление, обеспечивая получение плотных слитков и отливок, оказывает существенное влияние на основные свойства железа и стали, так как, во-первых, благодаря снижению концентрации растворенного кислорода в значительной степени устраняется его вредное влияние на сталь и особенно на мягкое железо; во-вторых, повышается степень очищения жидкой стали от серы, а изменение состава и, в соответствии с этим, изменение формы, размера и распределения сернистых включений в стали может оказать вредное влияние на свойства стали; в-третьих, наличие нерастворимых в жидкой стали частиц окислов, сульфидов и нитридов увеличивает число центров и скорость кристаллизации стали или, другими словами, оказывает влияние на размер первичного зерна, его рост при высоких температурах, и все это изменяет восприимчивость стали к термической обработке, результаты которой и обуславливают механические, электрофизические, антикоррозионные и другие свойства стали.

В первом приближении можно принять, что задачей раскисления является очищение жидкой стали от кислорода. Это достигается путем снижения концентрации растворенного в жидкой стали кислорода и удаления из стали частиц продуктов реакции раскисления, если эти частицы нерастворимы в жидкой стали.

Установление влияния кислорода на процессы сталеварения, выявления оптимальных условий для очищения жидкой стали от кислорода и определения влияния раскисления на свойства стали требуют:

- 1) изучения влияния различных факторов на растворимость кислорода в жидком железе;
- 2) определения раскислительной способности отдельных элементов;
- 3) исследования процессов образования частиц продуктов реакции раскисления и взаимодействия этих окислов с сульфидами, в первую очередь;
- 4) оценки влияния различных факторов на скорость очищения жидкой стали от продуктов реакции раскисления.

К настоящему моменту выполнено значительное количество исследований, результаты которых более отчетливо характеризуют отдельные стадии процесса раскисления стали и позволяют опять-таки возможность получения стали с минимальным содержанием в ней неметаллических включений.

В цикле лекций кратко изложены результаты выполненных исследований и определены некоторые общие положения процесса раскисления стали. Большинство этих положений основано на экспериментальных результатах, полученных советскими исследователями, которые с достаточной полнотой разработали теорию строения металлургических шлаков, определили равновесное состояние многих реакций раскисления, установили методы как выделения из стали частиц продуктов реакции раскисления, так и анализа частиц, сделали попытку вскрыть механизм образования и изменения в жидкой стали частиц продуктов реакции раскисления, изучили влияние раскисления на свойства стали.

Нет сомнения в том, что результаты этих экспериментальных исследований в последующем будут уточнены, но эти уточнения не могут повлиять на основные положения, которые уже теперь должны быть учтены в практике раскисления стали.

Зависимость растворимости кислорода в жидком железе от температуры представлена линией, разделяющей области L_1 и $L_1 + L_2$. Предельная растворимость кислорода в железе при температуре плавления последнего составляет 0,21 процента.

Наличие в железе растворенного кислорода вызывает искажение решетки металла, следствием чего является изменение механических, магнитных, электрических и других свойств железа.

Следует отметить, что в отличие от ранее опубликованных данных ([4] и рис. 1), растворимость кислорода в γ -железе во много раз меньше, чем в α -железе. Влияние температуры на растворимость кислорода в α и γ железе представлено на рис. 2.

Понижение температуры вызывает скачкообразное изменение растворимости кислорода при переходе из γ в α -железо и резко уменьшает растворимость его в α -железе. Это изменение растворимости, сопровождающееся выпадением из раствора кислорода, и является основной причиной старения железа, вследствие которого существенно изменяются свойства металла. Таким образом, если кислород удерживался в α -железе и раствор оказался по каким-то причинам не разложившимся, то при переходе из α - в γ -железо вследствие резкого понижения растворимости кислорода старение железа неизбежно. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при выборе мягкого железа, скажем котельного, предназначенного для службы при повышенных температурах.

К настоящему времени получены достоверные данные относительно влияния температуры на растворимость кислорода в жидком железе и изучено влияние состава шлака на распределение кислорода между жидким железом и шлаком. Повышение точности результатов эксперимента достигнуто за счет применения термопар погружения при измерении температуры, улучшения техники отбора проб металла и шлака и использования более совершенной аппаратуры для определения содержания в металле кислорода.

10

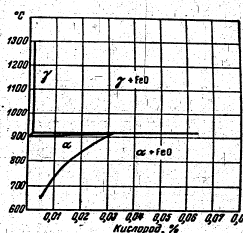


Рис. 2. Растворимость кислорода в α и γ железе [3]

Тейлор и Чипман [5] определяли растворимость кислорода в жидком железе, находящемся в контакте с закисью железа. Использование вращающейся индукционной печи, по заявлению авторов этого исследования, устранило контакт шлака со стенками тигля и, как следствие этого, — загрязнение шлака другими окислами.

Влияние температуры на растворимость кислорода в жидком железе или, иначе, зависимость константы равновесия реакции

$$K_0 = \frac{[\%O]}{(\text{FeO})_l} \quad (1)$$

от температуры Тейлор и Чипман представили уравнением

$$\lg [\%O] = -\frac{6320}{T} + 2,734. \quad (2)$$

В уравнении (1) концентрация кислорода в шлаке обозначена через $(\text{FeO})_l$ — суммарную концентрацию закиси железа, так как в равновесии с железом находится наряду с закисью железа и окись железа. Принимают, что последние на границе шлак — металл переходят в закись железа; отсюда

$$(\text{FeO})_l = (\text{FeO}) + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

Шлаки, естественно, являются многокомпонентными растворами, и поэтому распределение кислорода между подобными шлаками и жидким железом определяется концентрацией закиси железа в шлаке только в том случае, если шлаки являются идеальными растворами и коэффициент активности закиси железа равен единице.

Активность закиси железа в каком-либо шлаке можно представить в виде отношения содержания кислорода в жидком железе $[\%O]_l$, находящегося в равновесии с этим шлаком, деленного на содержание кислорода в жидком железе, находящемся в равновесии с чистой закисью железа, при той же самой температуре $[\%O]_{\text{max}}$; или

$$a_{(O)} = \frac{[\%O]_l}{[\%O]_{\text{max}}} \quad (3)$$

Трудно представить, что шлаки являются идеальными растворами и что активность закиси железа в них равна мольной доле этого окисла в шлаке. Из практики сталелитейного производства известно, что окислительная способность шлака по отношению к

11

жидкому металлу зависит не только от содержания в шлаке закиси железа, но и от наличия в нем таких окислов, как кремнезем, окись кальция и другие.

Результаты экспериментальных определений, выполненных Чинмапом совместно с Тэйлором и Феттерсом [5, 6] были использованы для вычисления активности закиси железа в шлаках различного состава. Было показано, что в шлаках, состоящих как из закиси железа и окиси кальция, так и из закиси железа, окиси кальция и кремнезема наблюдается отклонение от идеального.

Следовательно, константа равновесия реакции (1) должна быть представлена отклонением концентрации кислорода в железе к активности закиси железа в шлаке, т. е.

$$K_O = \frac{[\%O]}{a_{(FeO)}} \quad (4)$$

Коэффициент активности чистой закиси железа, так же как и кислорода, растворенного в жидком железе, равен единице. В шлаках, содержащих, кроме закиси железа, другие окислы, активность закиси железа можно принять равной действительной концентрации этого окисла — концентрации той закиси железа, которая способна к передаче кислорода из шлага в металл.

Если $a_{(FeO)} = \frac{[\%O]}{K_O}$ и для шлага из чистой закиси железа $\gamma_{(FeO)} = 1$, а содержание кислорода в жидком железе, находящемся в равновесии с этим шлаком, соответствует пределу растворимости $[\%O] = [\%O]_{\max}$, то $K_O = [\%O]_{\max}$, т. е. активность закиси железа в шлаке действительно определяется уравнением (3).

Например, при 1600° максимальная растворимость кислорода в жидком железе, находящемся под шлаком из чистой закиси железа, равна 0,23 процента, а активность закиси железа в том или ином шлаке, отличающемся по составу от чистой закиси железа, при той же температуре будет равна

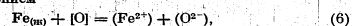
$$a_{(FeO)} = \frac{[\%O]}{0,23} \quad (5)$$

Если в жидком железе, находящемся под шлаком, содержащем 26,1% FeO, 5,2% Fe₂O₃, 19% CaO, 38,38% SiO₂, 10,76% MgO и 0,55% Al₂O₃ при 1600° растворено 0,093% кислорода, то активность закиси железа в этом шлаке равна $a_{(FeO)} = 0,093 : 0,23 = 0,4$.

Значения активности закиси железа в шлаках при 1600° были вычислены и опубликованы [7].

Изменение активности закиси железа в шлаках в зависимости от состава последних многие авторы объясняют наличием в шлаках различных соединений между окислами — компонентами шлага. Наличие подобных соединений в подавляющем большинстве случаев является произвольным допущением, позволяющим получить лишь поправки, необходимые при соответствующих расчетах; но эти поправки носят формальный характер и не отражают сущности явления.

Расплавленные шлаки, как экспериментально установлено главным образом советскими исследователями, являются ионными растворами. Если это так, то окисление железа, находящегося в контакте с чистой закисью железа, должно быть представлено уравнением



т. е. наличие в жидком железе растворенного атомарного кислорода является следствием перехода из шлага в металл анионов кислорода.

Зависимость константы равновесия реакции (6)

$$K_O^N = \frac{a_{(Fe^{2+})} a_{(O^{2-})}}{[\%O]} \quad (7)$$

от температуры определяется уравнением

$$\lg K_O^N = -\frac{6000}{T} - 2,57. \quad (8)$$

Окислительная способность реальных шлаков зависит от концентрации в них сложных анионов, т. е. определяется степенью отклонения расплавленного шлага как раствора от идеального. Например, шлаки, содержащие выше 10% кремнезема, уже не являются идеальными растворами.

Константа равновесия реакции (6), с учетом состава промышленных шлаков должна быть представлена уравнением

$$K_O^N = \frac{f_{(Fe^{2+})} N_{(Fe^{2+})} f_{(O^{2-})} N_{(O^{2-})}}{[\%O]}, \quad (9)$$

где N — ионные доли ионов железа и кислорода в шлаке.

Активность закиси железа в шлаке, свободном от кремнезема, равна ее мольной доле, т. е. в этом случае активность катионов железа равна мольной доле $a_{(Fe^{2+})} = N_{(Fe^{2+})}$ и коэффициент активности катионов железа $\gamma_{(Fe^{2+})} = 1$.

В шлаке, состоящем только из закиси железа $N_{(Fe^{2+})} = N_{(O^{2-})} = 1$ в этом случае уравнения (7) и (6) примут следующий вид

$$K_O^N = \frac{1}{[\%O]}.$$

Коэффициент активности катиона железа для реальных шлаков можно принять равным единице и считать, что отклонение расплавов этих шлаков от идеального является следствием изменения активности аниона кислорода под влиянием наличия в шлаке других ионов, кроме катиона железа. В этом случае

$$K_0^{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{O}^{2-}} N_{\text{O}^{2-}}}{[\% \text{O}]} \quad (10)$$

В окислительных шлаках отклонения от идеального поведения вызваны главным образом наличием кремнезема. Данные различных исследователей были использованы при установлении влияния анионов SiO_4^{4-} на коэффициент активности аниона кислорода в основных шлаках [8]. Зависимость коэффициента активности аниона кислорода от концентрации в шлаке кремнекислородного аниона была представлена эмпирическим уравнением



Рис. 3. Зависимость коэффициента активности аниона кислорода от концентрации кремнекислородного аниона [8]

кислорода и сложных анионов кремния, фосфора и алюминия. Определив таким образом окислительную способность шлака, мы признаем, что окислы металлов CaO , FeO , MnO , MgO в отношении создания окислительного потенциала шлака — концентрации в нем анионов кислорода равноценны, так как

$$\lg f_{\text{O}^{2-}} = 1,53 N_{\text{SiO}_4^{4-}} - 0,17, \quad (11)$$

которое определяет положение прямой на рис. 3. В упомянутом исследовании [8] было установлено, что аналогичное влияние на коэффициент активности аниона кислорода в шлаках оказывают сложные анионы фосфора; мы можем добавить — и алюминия.

Таким образом, окислительная способность шлаков определяется концентрацией в них анионов

диссоциации любого из перечисленных металлических оксидов приводит к возникновению в шлаке аниона кислорода. Подобная оценка металлических оксидов, как показал О. А. Есин [9], является недостаточной. Переход аниона кислорода из шлака в металл сопровождается нарушением электронейтральности двух соприкасающихся фаз. Наличие скачка потенциала на границе раздела этих фаз может быть устранено, если переход аниона кислорода в железо будет сопровождаться переходом в шлак какого-либо аниона или какого-либо катиона из шлака в железо; в этих случаях электронейтральность будет сохранена. Наиболее вероятен переход из шлака, одновременно с анионом кислорода, катиона железа; практически не могут переходить из шлака и железо катионы кальция и магния. В этом отношении, следовательно, металлические оксиды, присутствующие в шлаках, неравноценны. Чем же определяется окислительная способность шлака?

Окислительная способность шлака, если мы признаем расплавленные шлаки как ионные растворы, определяется значением произведения ионных долей кислорода и железа, растворенных в шлаке $N_{\text{Fe}^{2+}} N_{\text{O}^{2-}}$ или, что более точно, $N_{\text{Fe}^{2+}} \times f_{\text{O}^{2-}} N_{\text{O}^{2-}}$.

В чем заключается основное расхождение с ранее принятыми положениями? Ранее считали, что окислительный потенциал шлака определяется концентрацией в нем оксидов железа или, приняв во внимание ионную природу связей в шлаках, произведением концентрации катионов железа и анионов кислорода. Но в этом случае анионы кислорода могли возникнуть лишь в результате диссоциации закиси железа. Ныне мы считаем, что все анионы кислорода, которые возникли в результате диссоциации оксидов металлов, являются создателями окислительного потенциала шлака. Коэффициент активности анионов кислорода учитывает, что наряду с катионами железа и анионами кислорода в шлаках присутствуют и более сложные анионы, наличие которых приводит к понижению активности анионов кислорода.

Из практики сталеварения известно, что высокая окислительная способность шлака может быть обеспечена за счет повышения в нем концентрации оксидов железа и высокой концентрацией активных анионов кислорода; последние, при прочих равных условиях, достигается путем снижения содержания в шлаке кремнезема.

Увеличению скорости перехода кислорода из шлака в металл способствуют снижение вязкости шлака, что может быть достигнуто путем изменения его состава или степени нагрева и уменьшением градиента концентрации кислорода в шлаке за счет главным образом перемешивания.

Предельное содержание кислорода, растворенного в жидком металле при выплавке стали в мартеновских и электрических печах в конце окислительного периода плавки, или активность кислорода в жидком металле зависит не только от состава шлака и температуры, но и от концентрации в металле других элементов, в первую очередь углерода.

Осуществление процесса обезуглероживания возможно, если концентрация кислорода, растворенного в жидком металле — $[\%O]_0$, будет выше отвечающей равновесию с углеродом — $[\%O]_C$ при данной температуре. В свою очередь переход кислорода из шлака в металл возможен, если фактическая концентрация кислорода в металле — $[\%O]_0$ ниже концентрации, определяемой значением коэффициента распределения кислорода между шлаком и металлом — $[\%O]_0$. Другими словами, процесс обезуглероживания возможен при соблюдении следующего неравенства

$$[\%O]_{ш} > [\%O]_0 > [\%O]_C. \quad (12)$$

Заключение

Концентрация кислорода, растворенного в жидком железе, находящемся в контакте со шлаками различного состава, может быть определена с учетом концентрации в шлаке катионов железа и активности аниона кислорода, так как от этих значений в основном зависит окислительный потенциал шлака.

В практике сталеварения увеличению концентрации окислов железа и уменьшение концентрации сложных окислов в шлаке, повышение температуры и снижение вязкости шлака используют для повышения окислительного потенциала шлака и ускорения перехода кислорода из шлака в металл.

Концентрация кислорода в жидком металле в конце окислительного периода плавки зависит главным образом от содержания в металле углерода.

Глава II

РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Снижение концентрации растворенного в жидкой стали кислорода достигается путем образования нерастворимых в металле окислов элементов, обладающих большим сродством к кислороду, чем железо. Степень повышения концентрации растворенного кислорода, при прочих равных условиях, обусловлена раскислительной способностью используемого элемента-раскислителя.

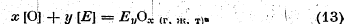
Раскислительная способность элемента может быть определена как концентрация растворенного в жидком железе кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с определенной концентрацией элемента-раскислителя, также растворенного в жидком железе. При сравнении отдельных элементов-раскислителей можно считать, что большей раскислительной способностью обладает тот элемент, которому при данной температуре и одинаковой концентрации в жидком железе соответствует более низкая концентрация кислорода.

Можно за раскислительную способность элемента принять степень его влияния на растворимость кислорода в жидком железе. Очевидно, чем больше при данной температуре разность между содержанием кислорода, растворенного в чистом жидком железе, и содержанием кислорода, растворенного в железе, содержащем элемент-раскислитель, тем выше раскислительная способность элемента.

В настоящее время экспериментально определена раскислительная способность большинства элементов-раскислителей, используемых в сталеварении.

Наиболее близко условиям раскисления в промышленных печах соответствуют данные, полученные при непосредственном определении равновесного состояния реакций раскисления, которые в общем виде могут быть представлены, как

реакции взаимодействия растворенных в жидком железе кислорода и элемента-раскислителя



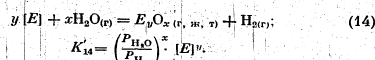
В результате подобного взаимодействия образуются окислы элемента-раскислителя в газообразном, жидком или твердом виде, нерастворимые в железе.

Константа равновесия, учитывая отсутствие растворимости образующегося окисла в жидком железе, особенно в области низких концентраций элемента-раскислителя, может быть представлена уравнением

$$K'_{13} = [E]^y [O]^x.$$

При использовании подобного метода определения равновесия обычно в окисленное жидкое железо при определенной температуре вводят элемент-раскислитель, а затем уже в твердом металле определяют содержание элемента-раскислителя и кислорода, считая, что их концентрации отвечают достигнутому при данной температуре равновесию. Точность полученных при этом данных зависит от того, насколько полно был удален из жидкого металла образовавшийся окисел элемента-раскислителя, так как в твердом металле нельзя с достаточной для подобных исследований точностью разделить растворенный кислород и кислород в частицах, образовавшихся в процессе кристаллизации металла и оставшихся в последнем. Это и является основным и существенным недостатком только что изложенного метода определения равновесного состояния или, другими словами, определения раскислительной способности того или иного элемента.

Можно признать, что более достоверные данные о раскислительной способности отдельных элементов были получены путем экспериментального определения равновесия между газовой фазой, состоящей из водяного пара и водорода, и элемент-раскислителем в жидком железе:



Здесь взаимодействие растворенного в жидком железе элемента-раскислителя с водяным паром также приводит к образованию окисла элемента-раскислителя, который может быть в газообразном, жидком или твердом виде. Константа равновесия реакции (14) является произведением отношения пар-

циальных давлений водяного пара и водорода в газовой смеси в степени x и концентрации в растворе элемента-раскислителя в степени y .

Более высокая точность результатов экспериментальных определений при использовании этого метода обеспечена благодаря тому, что окислительный потенциал газовой фазы $P_{H_2 O} : P_{H_2}$ в момент достижения равновесия точно установлен, а момент достижения равновесия отчетливо наблюдается по появлению окисной пленки на поверхности расплава.

Результаты могут быть, однако, сильно искажены, вследствие смещения равновесия; это смещение неизбежно при медленном охлаждении расплава до температуры его затвердевания.

Константа равновесия реакции (13) может быть получена путем использования термодинамических функций реакции (14), их сложением с термодинамическими функциями реакции растворения кислорода в жидком железе, находящемся в контакте с паро-водородной смесью



т. е.

$$\frac{y [E] + x H_2 O_{(г)} = E_y O_x (r, ж, \tau) + x H_{2(r)}}{y [E] + x [O] = E_y O_x (r, ж, \tau)} + \frac{\Delta F_{14}^0}{\Delta F_{13}^0 + x \Delta F_{15}^0}$$

Следовательно, достоверность термодинамических функций и значений константы равновесия реакций взаимодействия между растворенными в жидком железе элементом-раскислителем и кислородом (13), получаемых расчетным путем, зависит не только от точности определения равновесного состояния реакции (14), но и от того, насколько надежны термодинамические функции реакции (15), использование которых в этих расчетах неизбежно.

Экспериментальное определение равновесного состояния реакции взаимодействия жидкого железа с паро-водородной смесью было предметом неоднократных исследований [10, 11]. Последним из опубликованных является исследование Дастура и Чипмана [12]. Результаты этого исследования вызвали сомнение в их достоверности вследствие явно выраженного значительного расхождения с данными, полученными Тэйлором и Чипманом [5] при исследовании распределения кислорода между шлаком, состоящим из закиси железа, и жидким железом. Это сомнение в достоверности данных, опубликованных Дастуром и Чипманом, и побуждало вновь изучать равновесное состояние реакции (15). Результаты этого исследования

[13] ныне можно использовать при установлении термодинамических функций реакций окисления.

Основное внимание при определении равновесного состояния реакции (15) было обращено на устранение смещения равновесия при охлаждении жидкого металла от температуры эксперимента до температуры его затвердевания. Это было обеспечено тем, что металл засасывали в кварцевую трубку, в которой он быстро затвердевал; таким образом, даже если и полностью исключено выпадение из раствора кислорода, то во всяком случае его выделение на поверхность застывающего металла не имело места. В предыдущих исследованиях металл застывал в тигле, при этом способе охлаждения нельзя было гарантировать полное устранение выделения кислорода из застывающего металла.

Результаты экспериментального определения зависимости между окислительным потенциалом газовой среды $P_{H_2O} : P_{H_2}$ и концентрацией растворенного в жидком железе кислорода [%O] при различных температурах графически представлены на рис. 4.

В чем принципиальное различие между результатами последнего исследования [13] и ранее опубликованными, и является ли это различие обоснованным? Во всех работах, опубликованных ранее, за исключением первой работы Чипмана [14], посвященной изучению этой реакции, отмечалось, что раствор кислорода в жидком железе вплоть до предела насыщения является идеальным. Прямолинейная зависимость между концентрацией растворенного в жидком железе кислорода и окислительным потенциалом газовой фазы, состоящей из водяного пара и водорода, свидетельствовала о том, что активность кислорода, растворенного в жидком железе, идентична с его концентрацией в растворе.

Как следует из данных, представленных на рис. 4, активность кислорода, растворенного в жидком железе, зависит как от концентрации раствора, так и от температуры. Это отклонение раствора кислорода в жидком железе от идеального является закономерным и объяснимым. По мере повышения концентрации в растворе кислорода снижается его активность, повышение температуры способствует приближению раствора к идеальному. Можно говорить об уточнении вновь полученных данных, но принципиальный вывод об изменении активности кислорода является бесспорным. Если разбавленные растворы кислорода в жидком железе являются идеальными, то при более высоких концентрациях кислорода возможно образование таких соединений железа с кислородом, в которых на один атом железа приходится более одного атома кислорода.

20

В соответствии с экспериментально полученными данными [13] константа равновесия реакции (15) должна быть представлена уравнением

$$K_{15} = \frac{1}{f_0 [\%O]} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right), \quad (16)$$

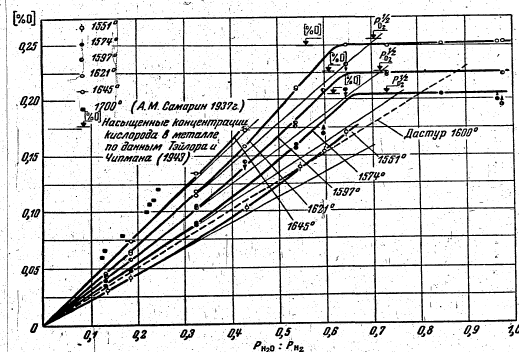


Рис. 4. Зависимость между окислительным потенциалом газовой фазы $P_{H_2O} : P_{H_2}$ и концентрацией растворенного в жидком железе кислорода при различных температурах [13]:

$P_{H_2O}^0$ — парциальное давление кислорода при соответствующем отношении $P_{H_2O} : P_{H_2}$, равное упругости диссоциации FeO при данной температуре.

а ее зависимость от температуры

$$\lg K_{15} = \frac{9440}{T} - 4,536.$$

Зависимость коэффициента активности кислорода, растворенного в жидком железе, от температуры и от окислительного потенциала газовой фазы определяется уравнением

$$f_0 = (2,51 - 1,19 \cdot 10^{-3} T) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2.$$

21

Как было отмечено выше, определение равновесного состояния между раствором жидкого железа и элемента-раскислителя и паро-водородной смесью обеспечивает получение более достоверных данных о раскислительной способности соответствующего элемента. Это справедливо при условии, что термодинамические функции реакции (15) достоверны.

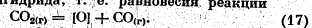
Если учесть возможность неполного насыщения водорода водяным паром в сатураторе, различную степень развития термодиффузии и некоторые другие особенности эксперимента на установках отдельных исследователей, то целесообразно на проведение равновесных плавов при наличии в растворе элемента-раскислителя определить растворимость кислорода в жидком железе с целью установления термодинамических функций реакции (15). Таким образом, на одной и той же установке, примерно в идентичных условиях эксперимента, будет изучено равновесие паро-водородной смеси как с жидким железом, так и с раствором элемента-раскислителя в жидком железе. Используя таким образом полученные данные, можно повысить достоверность вычислений термодинамических функций реакции (13). Этим не опровергаются результаты относительно реакции (15), полученные предыдущими исследователями, а обеспечиваются лишь одинаковые условия эксперимента при изучении двух связанных между собой реакций.

Отклонение раствора кислорода в железе от идеального, конечно, является вполне закономерным и объяснимым. Очевидно, по мере повышения содержания кислорода в жидком железе или, другими словами, по мере повышения окислительного потенциала газовой фазы наряду с закисью железа в каком-то количестве образуются и высшие окислы железа.

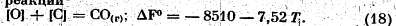
Термодинамические функции реакций раскисления приведены в табл. 1. Графически раскислительная способность отдельных элементов при 1600° представлена на рис. 5.

В отношении раскислительной способности приведенных на рис. 5 элементов необходимо сделать следующие замечания.

Углерод. Равновесие между углеродом и кислородом, растворенным в жидком железе, было определено экспериментально путем изучения равновесного состояния в системе, состоящей из жидкого железа и газовой фазы — окиси углерода и угольного ангидрида, т. е. равновесия реакции



Маршалл и Чипман [23] определили термодинамические функции реакции



Как следует из приведенного здесь уравнения изменения свободной энергии реакции (18), влияние температуры на равновесное состояние этой реакции ничтожно.

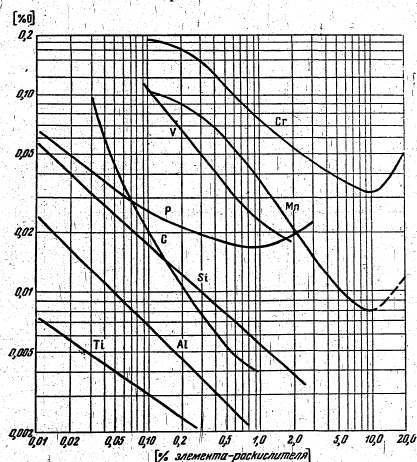


Рис. 5. Раскислительная способность элементов при 1600°.

Экспериментальные данные Маршалла и Чипмана были подтверждены тщательному анализу Б. В. Старком [24]. В соответствии с замечаниями Б. В. Старка можно принять, что результаты определений Маршалла и Чипмана достоверны лишь для растворов, содержащих не выше 1% углерода. Позднее заключение Б. В. Старка относительно исследования Маршалла и Чипмана было подтверждено Валле [25].

| № по порядку | Термодинамические функции | | Таблица 1 | | |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------|
| | Реакция | Константа равновесия, K | Зависимость константы равновесия от температуры, lg K | Изменение свободной энергии реакции, ΔF | Источник |
| 1 | $\text{MnO}_{(r)} = [\text{Mn}] + [\text{O}]$ | $[\% \text{ Mn}] [\% \text{ O}]$ | $-\frac{25270}{T} + 12,55$ | $115\,600 - 57,43\, T$ | [15] |
| 2 | $(\text{FeO})_2\text{P}_2\text{O}_5_{(m)} = 3\text{Fe}_{(m)} + 8[\text{O}] + 2[\text{P}]$ | $[\% \text{ P}]^2 [\% \text{ O}]^8$ | $-\frac{84200}{T} + 31,1$ | $383\,500 - 142,60\, T$ | [16] |
| 3 | $(\text{FeO})_2\text{P}_2\text{O}_5_{(m)} + [\text{P}_2\text{O}_5] = 4[\text{P}] + 13[\text{O}] = 3\text{Fe}_{(m)}$ | $\frac{[\% \text{ P}]^4 [\% \text{ O}]^{13}}{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}$ | $-\frac{118000}{T} + 58,2$ | $531\,000 - 266,50\, T$ | [16] |
| 4 | $\frac{1}{2} \text{FeOCr}_2\text{O}_3_{(r)} = \frac{1}{2} \text{Fe}_{(m)} + [\text{Cr}] + 2[\text{O}]$ | $[\% \text{ Cr}] [\% \text{ O}]^2$ | $-\frac{53110}{T} + 26,12$ | $485\,960 - 239,02\, T$ | [17] |
| 5 | $\text{Cr}_2\text{O}_{3(r)} = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}]$ | $[\% \text{ Cr}]^2 [\% \text{ O}]^3$ | $-\frac{78970}{T} + 39,21$ | $361\,280 - 179,37\, T$ | [17] |
| 6 | $[\text{CrO}] + \text{Cr}_2\text{O}_{3(r)} = 3[\text{Cr}] + 4[\text{O}]$ | $\frac{[\% \text{ Cr}]^3 [\% \text{ O}]^4}{a_{\text{CrO}}}$ | $-\frac{83530}{T} + 41,28$ | $390\,000 - 188,80\, T$ | [17] |
| 7 | $\frac{1}{2} \text{FeV}_2\text{O}_4_{(r)} = \frac{1}{2} \text{Fe}_{(m)} + [\text{V}] + 2[\text{O}]$ | $[\% \text{ V}] [\% \text{ O}]^2 f_{\text{O}}^2$ | $-\frac{25360}{T} + 10,95$ | $116\,010 - 50,12\, T$ | [18] |
| 8 | $\frac{4}{2} \text{V}_2\text{O}_{3(r)} = [\text{V}] + \frac{3}{2} [\text{O}]$ | $[\% \text{ V}] [\% \text{ O}]^{\frac{3}{2}} f_{\text{O}}^{\frac{3}{2}}$ | $-\frac{20950}{T} + 9,06$ | $95\,850 - 41,46\, T$ | [18] |
| 9 | $\frac{4}{2} \text{V}_2\text{O}_{3(r)} = [\text{V}] + [\text{O}]$ | $[\% \text{ V}] [\% \text{ O}] f_{\text{O}}$ | $-\frac{12810}{T} + 5,24$ | $58\,660 - 23,99\, T$ | [18] |
| 10 | $\text{C} + z[\text{O}] = \text{CO}_{z(r)}$ | $\frac{P_{\text{CO}}}{[\% \text{ C}] [\% \text{ O}]^z}$ | $-\frac{1690}{T} + 1,65$ | $7\,600 - 7,55\, T$ | [19] |
| 11 | $\text{FeOSiO}_{2(m)} = [\text{Si}] + 3[\text{O}] + \text{Fe}_{(m)}$ | $[\% \text{ Si}] [\% \text{ O}]^3 f_{\text{Si}}$ | $-\frac{68930}{T} + 31,0$ | $315\,340 - 141,97\, T$ | [20] |
| 12 | $\text{SiO}_{2(r)} = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$ | $[\% \text{ Si}] [\% \text{ O}]^2 f_{\text{Si}}$ | $-\frac{48174}{T} + 21,63$ | $220\,400 - 98,98\, T$ | [20] |
| 13 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4_{(r)} = 2[\text{Al}] + 4[\text{O}] + \text{Fe}_{(m)}$ | $[\% \text{ Al}]^2 [\% \text{ O}]^4$ | $-\frac{58600}{T} + 22,75$ | $268\,000 - 104,00\, T$ | [21] |
| 14 | $2\text{FeOTiO}_{2(m)} = [\text{Ti}] + 4[\text{O}] + 2\text{Fe}_{(m)}$ | $[\% \text{ Ti}] [\% \text{ O}]^4$ | $-\frac{64850}{T} + 23,47$ | $294\,000 - 107,30\, T$ | [22] |
| 15 | $\text{TiO}_{2(r)} = [\text{Ti}] + 2[\text{O}]$ | $[\% \text{ Ti}] [\% \text{ O}]^2$ | $-\frac{30700}{T} + 10,33$ | $140\,500 - 47,30\, T$ | [22] |
| 16 | $\text{ZrO}_{2(r)} = [\text{Zr}] + 2[\text{O}]$ | $[\% \text{ Zr}] [\% \text{ O}]^2$ | $-\frac{41340}{T} + 12,07$ | $189\,000 - 55,18\, T$ | [19] |

Маршалл и Чипман, анализируя полученные данные, пришли к заключению, что раствор углерода и кислорода в жидком железе не является идеальным и поэтому константа равновесия реакции (18) должна быть представлена уравнением

$$K_c = f_o [\%O] \cdot f_c [\%C] \quad (19)$$

вследствие того, что активности растворенных кислорода и углерода не идентичны с концентрациями этих элементов в растворе. Уравнение (19) справедливо, но нельзя согласиться, как будет показано ниже, с объяснением Маршалла и Чипмана, почему в уравнении константы равновесия реакции (18) должны быть представлены коэффициенты активности углерода и кислорода.

Как следует из данных (см. рис. 5), углерод обладает достаточно высокой раскислительной способностью и тем не менее этот элемент нельзя использовать для окончательного раскисления жидкой стали. Снижение температуры в процессе охлаждения и затвердевания стали в изложниках приводит к образованию окиси углерода не только в результате смещения равновесия экзотермической реакции обезуглероживания, но и вследствие изменения активности углерода, растворенного в железе. Так, в результате экспериментального определения растворимости углерода в жидком железе, коэффициента активности углерода в насыщенных растворах (f_c) и вычисления коэффициента активности углерода в ненасыщенных растворах была установлена зависимость коэффициента активности f_c от температуры [26]. Снижение температуры раствора углерода в жидком железе вызывает повышение активности растворенного углерода, причем резкое повышение активности этого элемента наблюдается при охлаждении раствора между ликвидусом и солидусом. В качестве примера было показано, что при охлаждении раствора, содержащего около 1,1% углерода, с 1700° до температуры солидуса активность углерода возрастает примерно в три раза.

Подобное резкое повышение активности углерода, растворенного в жидком железе, при охлаждении жидкой стали несомненно оказывает существенное влияние на окисление и образование газовых пузырей при заливании стали, раскисленной только углеродом или углеродом и марганцем. Этим можно объяснить и повторное кипение жидкого металла в мартеновских и электрических печах, которое наблюдается при загрузке в металл, скажем, ферромарганца или при перемешивании металла.

Марганец. Этот элемент характеризуется низкой раскислительной способностью, и тем не менее он является неремен-

ным участником процесса раскисления стали даже в том случае, когда его не вводят намеренно в жидкий металл, вследствие того, что марганец всегда в том или ином количестве присутствует в металлической садке.

Раскислительная способность марганца Чипманом, Геро и Винклером [27] была определена на основе данных, полученных при изучении распределения марганца между шлаком, состоящим из закиси марганца и окислов железа, и жидким железом



$$\Delta F^\circ = -30\,920 + 13,63 T;$$

$$K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{Mn}^{2+})}{(\text{Fe}^{2+}) [\% \text{Mn}]} \quad (20)$$

Основанием для использования подобного метода определения раскислительной способности марганца является то, что распределение кислорода между шлаком и металлом не зависит от наличия в шлаке закиси марганца в известной ограниченной области концентраций последней.

В соответствии с этим раскислительная способность марганца или концентрация кислорода, растворенного в жидком железе, содержащем марганец, может быть определена, если известны значения K_{Mn} и коэффициента распределения кислорода между жидким железом и шлаком, состоящим из окислов железа, так как из сказанного выше следует, что значение L_o практически не зависит от наличия в шлаке закиси марганца.

Из уравнения (20) и

$$L_o = \frac{(\text{Fe}^{2+})(\text{O}^{2-})}{[\% \text{O}]} \quad (21)$$

следует

$$[\% \text{O}] = \frac{L_o}{(1 + K_{\text{Mn}})[\% \text{Mn}]} \quad (22)$$

Что характерно лишь для раскислительной способности марганца? То, что его раскислительная способность по мере повышения концентрации марганца в растворе возрастает.

Следовательно, в этом отношении марганец отличается от всех других раскислителей, используемых в сталелитейном производстве. Это повышение раскислительной способности марганца по мере увеличения концентрации его в растворе, возможно, обусловлено появлением твердой фазы в качестве продукта раскисления железа марганцем.

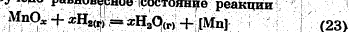
Определение раскислительной способности марганца выполнено Чипманом, Геро и Винклером в условиях, близких

к производственным, — было изучено равновесие между марганцем, растворенным в жидком железе, и шлаком, состоящим из закиси марганца и окислов железа, или, в конечном счете, изучено равновесие между марганцем и кислородом, растворенными в жидком железе. Можно лишь отметить, что область экспериментально изученных концентраций марганца находилась в пределах от 0,1 до 0,3%; данные относительно областей с более высокой концентрацией марганца были получены путем расчета.

В лабораториях Московского института стали и Института металлургии АН СССР была экспериментально определена раскислительная способность марганца в широком интервале его концентраций, уточнен состав продуктов реакции окисления и выявлено влияние марганца на активность кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах [15, 28].

При определении раскислительной способности марганца использовали данные, полученные при изучении равновесия между расплавами железа и марганца с газовой фазой, состоящей из водорода и водяного пара, т. е. раскислительная способность этого элемента была определена так же, как и многих других. Применение подобного метода при определении раскислительной способности марганца сопряжено с известными затруднениями вследствие высокой скорости испарения марганца. Изменение состава металла во времени затруднило фиксацию отношения $P_{H_2O} : P_{H_2}$ в газовой фазе, отвечающего равновесию. На основе данных, полученных в предварительных плавках, устанавливая значение упомянутого отношения (состав газовой фазы) и затем в течение короткого времени (15–20 мин.) достигали равновесного состояния в соответствующих плавках.

Так было изучено равновесное состояние реакции



при различных температурах.

В уравнении (23) x представляет отношение числа атомов кислорода в молекуле оксида к числу атомов марганца.

В соответствии с экспериментально полученными данными [15] было установлено, что в зависимости от содержания в жидком железе марганца, продуктами окисления последнего являются растворы типа $AMnO(1-A)FeO$ в жидком или твердом состоянии. По мере повышения концентрации растворенного марганца состав этих растворов изменяется — они обогащаются закисью марганца, так при 1565° и содержании марганца выше 1,8% образуется чистая закись марганца.

Если при температурах сталеварения образуются либо чистая закись марганца, либо растворы $xMnO \cdot yFeO$ в твердом или жидком состоянии, то для установления состава продуктов

окисления марганца, растворенного в жидком железе, необходимо определить значение x .

На рис. 6 представлена экспериментально полученная зависимость между $\lg(P_{H_2O} : P_{H_2})$ и $\lg [\% Mn]$ при 1565 и 1605°. Плавные кривые свидетельствуют о непрерывном изменении состава окисной фазы в зависимости от изменения концентрации марганца в растворе.

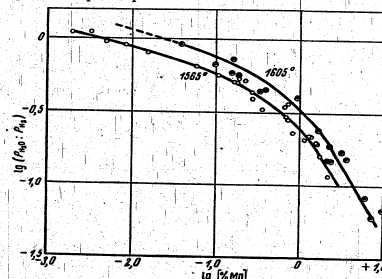


Рис. 6. Зависимость между $\lg(P_{H_2O} : P_{H_2})$ и $\lg [\% Mn]$ при 1565 и 1605° [15]

Константа равновесия реакции (23) должна быть представлена уравнением

$$K = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^x [\% Mn]. \quad (24)$$

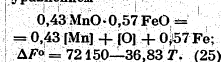
В координатах $\lg(P_{H_2O} : P_{H_2}) - \lg [\% Mn]$ значение $x = -\frac{\Delta \lg [\% Mn]}{\Delta \lg(P_{H_2O} : P_{H_2})}$ является углом наклона прямой.

Если кривую, относящуюся к 1565° (рис. 6), условно разделить на участки и в пределах каждого участка криволинейный отрезок заменить на прямую, то придется принять, что на каждом участке, в пределах данного изменения концентрации марганца, образуется одно соединение $AMnO(1-A)FeO$; активность этого соединения равна единице, т. е. в этих случаях достоверной является константа равновесия реакции (23), представленная уравнением (24).

При определении значения x , естественно, $\Delta \lg [\% \text{Mn}]$ представляет изменение логарифма концентрации марганца в пределах соответствующего отрезка, выделенного на кривой, приведенной на рис. 6, а $\Delta \lg (P_{\text{H}_2\text{O}}: P_{\text{H}_2})$ — изменение $\lg (P_{\text{H}_2\text{O}}: P_{\text{H}_2})$ на этом же отрезке.

На основе вычисленных значений x был определен состав образующейся окисной фазы или содержание в последней закиси марганца в зависимости от концентрации марганца в растворе. Результаты подобных определений графически представлены на рис. 7.

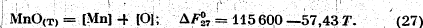
В цитируемой работе в качестве примера показано, что при содержании в растворе 0,5% Mn значение x равно $2,32 \cdot \frac{1}{2} = 0,43$. В соответствии с этим окисление марганца, находящегося в растворе данного состава, должно быть представлено уравнением



Отсюда зависимость константы равновесия $K_{25} = a_{\text{O}} [\% \text{Mn}]^{0,43}$ от температуры

$$\lg K_{25} = -\frac{21120}{T} + 10,23. \quad (26)$$

При содержании марганца в растворе, равном 1,8%, значение x достигает единицы и поэтому в области в концентрации марганца выше 1,8% имеет место следующая реакция



Зависимость константы равновесия этой реакции $K_{27} = \frac{1}{a_{\text{O}}}$ от температуры определяется уравнением

$$\lg K_{27} = -\frac{25270}{T} + 12,55. \quad (28)$$

Сравнение результатов определения раскислительной способности марганца, полученных Хилти и Крафтом [29],

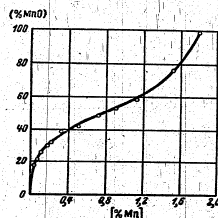


Рис. 7. Зависимость содержания закиси марганца в окисной фазе от концентрации марганца в расплаве [15]

Линчевским и Самариним [15], Авериним, Карасевым, Поликовым и Самариним [28], представлен на рис. 8.

Несмотря на принципиальное отличие метода, использованного Чипманом, Геро и Винклером, от метода, использованного другими исследователями, и на то, что равновесие марганца, растворенного в жидком железе с пароводородной смесью, было изучено в трех различных лабораториях, совпадение полученных результатов можно признать удовлетворительным.

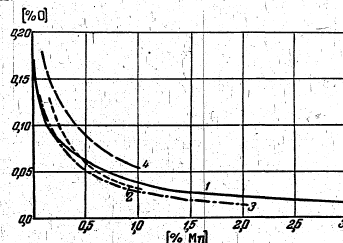


Рис. 8. Раскислительная способность марганца по определению разных авторов:

1 — Линчевский, Самарин [15]; 2 — Аверин, Карасев, Поликов, Самарин [28]; 3 — Hilty, Crafts [29]; 4 — Chipman, Gero, Winkler [27]

Раскислительная способность хрома [17], фосфора, [16], ванадия [18], кремния [20], титана [22] и алюминия [30] была определена путем изучения равновесия в системах: расплав жидкого железа и элемента-раскислителя; газовая фаза (смесь водяного пара и водорода) — оксид элемента-раскислителя.

Улучшение техники эксперимента при определении равновесного состояния, металлографическое и рентгенографическое изучение окислов — продуктов реакций раскисления, повышение точности определения содержания кислорода в застывшем металле позволили получить принципиально новые результаты относительно реакций раскисления.

Еще не так давно было почти общепризнанным, что при раскислении за счет взаимодействия между растворенным в металле кислородом и элементом-раскислителем образуется

тот или иной окисел элемента-раскислителя независимо от концентрации последнего в растворе. Иначе это положение мы не можем признать правильным, так как состав образующегося окисла обусловлен концентрацией растворенного элемента-раскислителя.

В качестве подтверждения только что высказанного положения можно рассмотреть экспериментальные результаты, полученные при изучении окисления хрома, растворенного в жидком железе [17]. Окисление хрома, растворенного в жидком железе, в общем виде можно представить уравнением

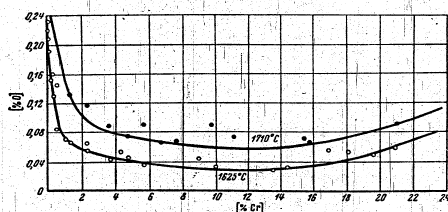
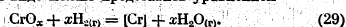


Рис. 9. Растворимость кислорода в расплавах железа и хрома при 1625 и 1710° [17]

Данные относительно равновесного состояния этой реакции позволили установить влияние хрома на растворимость кислорода в жидком железе и значение коэффициента x в этом уравнении реакции или, другими словами, позволили определить отношение числа атомов кислорода к числу атомов хрома в образующихся молекулах окислов последнего.

Зависимость между содержанием кислорода, растворенного в металле исследованных плавок, и концентрацией хрома при 1625 и 1710°, т. е. концентрацией, соответствующей достигнутому равновесию между кислородом и хромом, растворенными в жидком железе при указанных температурах, представлена на рис. 9.

Зависимость между $(P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2})$ и концентрацией в растворе хрома показана на рис. 10.

Константа равновесия реакции (29) может быть представлена уравнением

$$K = [\% \text{Cr}] (P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2})^x \quad (30)$$

Отсюда

$$\lg K = \lg [\% \text{Cr}] + x \lg (P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2})$$

Зависимость между концентрацией в растворе хрома $\lg [\% \text{Cr}]$ и составом газовой фазы $\lg (P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2})$ графически представлена на рис. 11.

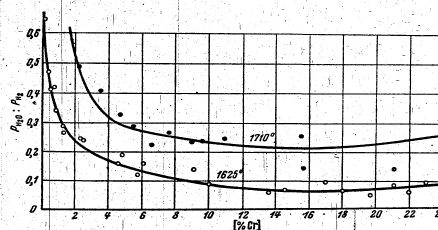


Рис. 10. Зависимость между $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ и $[\% \text{Cr}]$ [17]

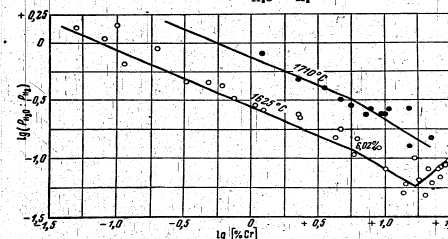
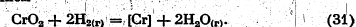


Рис. 11. Зависимость между $\lg(P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2})$ и $\lg [\% \text{Cr}]$ [17]

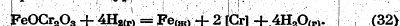
Через экспериментально определенные точки в области концентрации хрома от 0 до 6% можно провести прямую с угловым коэффициентом $x = 2$. В соответствии с этой реакцией (29)

З. А. М. Самарина

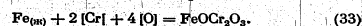
в этом интервале концентраций хрома можно было бы представить уравнением



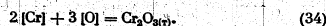
Оксид Cr_2O_3 неизвестен, и поэтому в области низких концентраций хрома более обоснованным является предположение об образовании хромита FeOCr_2O_3 — соединения, в котором на один атом хрома приходится два атома кислорода. Следовательно, реакция (29) в этой области концентраций хрома должна быть представлена уравнением



При непосредственном взаимодействии между кислородом и хромом, растворенным в жидком железе, в области концентраций хрома от 0 до 6% имеет место реакция



В области концентрации хрома от 6 до 16% наклон прямой или $x = \frac{3}{2}$, т. е. здесь реакция окисления хрома, растворенного в жидком железе, должна быть представлена уравнением

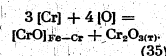


Результаты экспериментального изучения окисления хрома, растворенного в жидком железе, свидетельствуют о том, что хром является хотя и слабым, но раскислителем. По мере повышения концентрации в растворе хрома наблюдается падение концентрации растворенного кислорода: быстрое в области изменения концентрации хрома от 0 до 6% и медленное — от 6 до 16%.

По мере повышения концентрации в растворе хрома сверх 16% наблюдается не понижение, а повышение содержания растворенного кислорода. Подобное повышение растворимости кислорода можно объяснить образованием оксида хрома, растворимого в расплавах железа и хрома. Наиболее вероятным растворимым в этих условиях соединением является закись хрома.

Достижение равновесия в системе газ-расплав-окисная пленка при концентрациях хрома выше 16% фиксировали по появлению окисной пленки на поверхности расплава. Если учесть наличие в исследуемой системе растворимой Cr_2O_3 , то пленка появляется после достижения предела растворимости Cr_2O_3 в жидком металле. Следовательно, фиксируемое значение

$P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{H}_2}$ в газовой фазе относятся к пределу насыщения металла закисью хрома и кислородом, т. е. в равновесии находятся жидкий раствор железа и хрома, насыщенный закисью хрома $[\text{CrO}]$ и кислородом $[\text{O}]$, твердая окисная фаза Cr_2O_3 и газовая фаза — смесь водяного пара и водорода. Это положение находит экспериментальное подтверждение: наклон прямой на этом участке концентраций хрома в растворе равен 4/3. Следовательно, окисление хрома здесь должно быть представлено уравнением



Обозначение $[\text{CrO}]_{\text{Fe-Cr}}$ в этом последнем уравнении указывает, что закись хрома растворена не в железе, а в железе с достаточно высоким содержанием в нем хрома.

Результаты изучения неметаллических включений, обнаруженных в сплавах с различным содержанием хрома и кислорода, рентгеноструктурный анализ окисной пленки на поверхности слитков сплавов подтвердили достоверность приведенных выше реакций окисления хрома, растворенного в жидком железе.

На рис. 12 приведены микрофотографии включений, обна-



Рис. 12. Неметаллические включения в сплавах железа и хрома [17]:
а — 0,32% Cr ($\times 300$); б — 8,96% Cr ($\times 300$);
в — 19,59% Cr ($\times 800$)

руженных в сплавах с различным содержанием хрома. Внешний вид включений подтверждает разнородность их состава; включения, обнаруженные в сплавах, содержащих выше 16% Cr, — гетерогенны.

Необходимо отметить, что изложенные выше результаты изучения окисления хрома, растворенного в жидком железе, находят известное, а может быть и прямое, подтверждение в классификации ныне используемых хромистых сталей. Известно, что стали, содержащие до 4—6% хрома, относятся к конструкционным; стали, содержащие от 6 до 18% хрома — к нержавеющим с различной степенью сопротивления против окисления и, наконец, стали с более высоким содержанием хрома — к жаростойким. Эта классификация, естественно, обусловлена составом, а следовательно, и свойствами окисной пленки, образующейся на поверхности стали; пленка определяет устойчивость хромистых сталей против коррозии.

Данные о растворимости кислорода и в расплавах железа и хрома следует учитывать при выборе методов выплавки и раскисления высокохромистых сталей и сплавов.

Здесь невозможно подробно рассмотреть результаты исследования окисления хрома, растворенного в жидком железе, опубликованные Чен Мин-чен и Чипманом [31], Тюркдоганом [32]. Можно лишь отметить, что Чен Мин-чен и Чипман необоснованно вычислили коэффициент активности кислорода в растворах железа и хрома путем экстраполяции данных, полученных в области низких концентраций хрома, на область высоких концентраций этого элемента в растворе. Тюркдоган представил результаты, относящиеся к сплавам, проведенным в не равновесных условиях.

Растворимость кислорода в расплавах железа и хрома экспериментально была определена Хилти, Фордженгом и Фолкманом [33]. Ими было установлено, что при 1600° в железе, содержащем от 0,06 до 3% Cr, в результате окисления последнего образуется хромит ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$); в области концентраций хрома в растворе от 3 до 9% — шпинель нерегулярного состава и выше 9% Cr — твердый раствор Cr_2O_3 с некоторым содержанием закиси железа.

Таким образом, Хилти, Фордженг и Фолкман подтвердили образование трех различных окислов при окислении хрома, растворенного в жидком железе. А главное, они подтвердили, что в растворах, содержащих выше 9% Cr, по мере повышения концентрации растворенного хрома увеличивается растворимость кислорода.

Данные Хилти, Фордженга и Фолкмана были приняты Чипманом [34] при обсуждении влияния легирующих элементов на растворимость кислорода в железе и на активность рас-

творенного кислорода. Чипман внес некоторые коррективы и в ранее опубликованные им и Чен Мин-чен данные.

Следовательно, можно отметить, с учетом позднее опубликованных данных, достоверность результатов, полученных Б. В. Лийчевским при изучении растворимости кислорода в расплавах железа и хрома [17].

При определении раскислительной способности кремния, ванадия, титана и фосфора также было установлено, что состав образующихся окислов элементов-раскислителей обусловлен концентрацией последних в растворе.

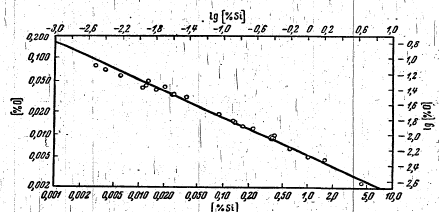
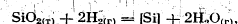


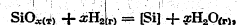
Рис. 13. Зависимость между [% O] и [% Si] при 1600° [35]

Н. А. Тулин [20] установил, что продуктами окисления кремния в зависимости от его концентрации в жидком железе являются силикат железа или кремнезем. Этот вывод находится в противоречии с заключением Гокена и Чипмана [35], которые считают, что независимо от концентрации в жидком железе кремния продуктом его окисления является кремнезем. Последнее положение Гокена и Чипмана, пожалуй, и не может быть подтверждено результатами их эксперимента, как это видно на рис. 13. Здесь приведены результаты определения равновесия реакции



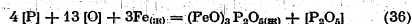
а именно: представлена зависимость между [% O] и [% Si] при 1600°. Экспериментально полученные точки отнюдь не расположены на одной прямой: через эти точки можно и нужно провести две пересекающиеся прямые с различными

углами наклона, что указывает на различные значения x в уравнении реакций



или, что то же самое, — на образование в жидком железе соединений кремния с кислородом, в которых соотношение между атомами кремния и кислорода определяется концентрацией кремния в растворе.

При изучении окисления фосфора, растворенного в жидком железе [16], было установлено, что в жидком железе, содержащем до 1,2% фосфора, окисление последнего приводит к образованию фосфата железа $(\text{FeO})_3\text{P}_2\text{O}_5$, а в жидком железе, содержащем выше 1,2% фосфора, по мере увеличения концентрации последнего в растворе повышается растворимость кислорода. Это повышение растворимости было объяснено образованием, помимо фосфата железа, пентоксида фосфора, растворимой в жидком железе с высоким содержанием фосфора. Таким образом, в растворах железа, содержащих выше 1,2% фосфора, окисление этого элемента может быть представлено уравнением



Образование фосфата железа при окислении фосфора, растворенного в жидком железе, было подтверждено результатами электронографического исследования окисной пленки, металлографического изучения неметаллических включений, рентгеноструктурного, спектрального и химического анализов частиц неметаллических включений, выделенных при анодном растворении сплавов.

Более того, можно с большой степенью достоверности высказать предположение, что и кинетика дефосфорации жидкого металла в конвертерах и мартеновских печах с основной футеровкой обусловлена содержанием в нем фосфора или, учитывая наложенное выше, составом образующихся соединений фосфора и кислорода. Можно было бы привести многочисленные данные о том, что в процессе томасирования снижение содержания фосфора до 1,0—1,2% идет медленно, а затем после достижения указанного содержания фосфора в металле скорость его окисления значительно повышается. В качестве иллюстрации на рис. 14 приведены кривые, фиксирующие изменение содержания фосфора в процессе дефосфорации в конвертерах с основной футеровкой [36].

В свете результатов, полученных при изучении окисления фосфора, растворенного в жидком железе, становится объясни-

мой причина медленного понижения содержания фосфора в пределах от 2 до 1%. Это является следствием образования растворимого в металле фосфорного ангидрида; из металла удаляется только та часть фосфора, окисление которой сопровождается образованием нерастворимого в металле фосфата железа.

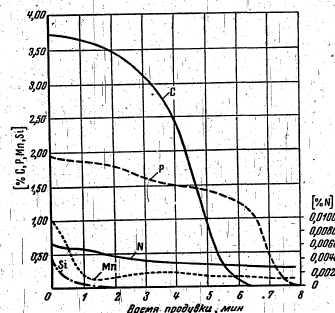
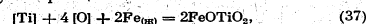


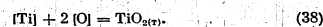
Рис. 14. Кинетика процесса дефосфорации в конвертерах с основной футеровкой [36]

При более низких концентрациях фосфора дефосфорация протекает значительно быстрее, так как в этой области концентраций окисление фосфора сопровождается образованием только (или главным образом) фосфата железа, который, будучи нерастворим в жидком металле, удаляется из него.

При определении раскислительной способности титана было установлено [22], что в области низких концентраций растворенного в жидком железе титана (до 0,04%) преимущественное развитие получает реакция



а в области более высоких — от 0,04 до 0,5%



Изучение окисления ванадия, растворенного в жидком железе [18, 37], показало, что продуктами реакций окисления в зависимости от концентрации ванадия в растворе являются: ванадиевая пшеница FeOV_2O_3 , трехокись ванадия V_2O_3 и диоксид ванадия V_2O_5 .

Таким образом, можно признать, что изменение состава образующихся оксидов элемента-раскислителя, под влиянием изменения концентрации последнего в растворе, является не исключением, а правилом.

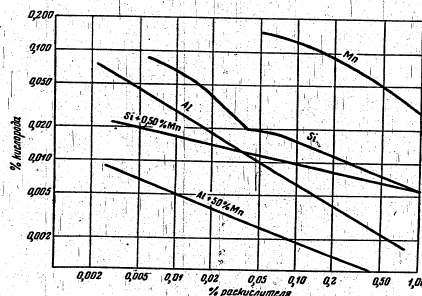


Рис. 15. Влияние марганца на раскислительную способность кремния и алюминия [21]

Этим в первую очередь и объясняется снижение раскислительной способности элементов по мере повышения их концентрации в растворе. Действительно, в области низких концентраций в растворе, скажем, ванадия, один его атом связывает два атома кислорода; в области средних — лишь один атом кислорода. Это вполне закономерно. Если в данном объеме железа растворено много атомов кислорода и, соответственно этому, мало атомов элемента-раскислителя, то более вероятно образование окисного соединения, в котором на один атом элемента-раскислителя приходится большее число атомов кис-

лорода. Наоборот, при высокой концентрации в растворе элемента-раскислителя концентрация растворенного кислорода будет значительно ниже, и поэтому в этих условиях более вероятно образование оксида, в котором на один атом элемента-раскислителя приходится меньшее число атомов кислорода.

Почти неисследованным является влияние на растворимость кислорода в жидком железе одновременно присутствующих двух и более элементов-раскислителей. Несомненно, измене-

ние при этом состава раствора и образующихся продуктов реакции раскисления может оказать существенное влияние на степень раскисления стали. Например, установлено повышение раскислительной способности таких сильных раскислителей, как кремний и алюминий, за счет наличия в растворе элемента с низкой раскислительной способностью — марганца.

На рис. 15 представлено влияние наличия в растворе 0,5% марганца на раскислительную способность кремния и алюминия. Влияние марганца на раскислительную способность кремния определено Н. А. Тулиным [20]. Было установлено, что наличие в растворе до 0,3% марганца не оказывает влияния на раскислительную способность кремния; при концентрации марганца в растворе в пределах от 0,3 до 0,4%, как показано на рис. 16, раскислительная способность кремния повышается на 20—30%.

Механизм подобного влияния марганца на раскислительную способность других элементов еще не раскрыт, и это должно привлечь внимание исследователей.

Термодинамические функции реакции раскисления кремнием [35] и данные об активности оксидов марганца и кремния в системе $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ [38] были использованы для определения расчетным путем влияния марганца на раскислительную способность кремния при вычислении состава продуктов реакции раскисления кремнием и марганцем в зависимости от содержания этих раскислителей в металле. Эти же данные

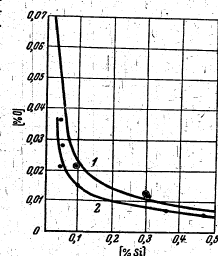


Рис. 16. Влияние марганца на раскислительную способность кремния [20]

1 — [Si]; 2 — [Si] + 0,3 + 0,4 [% Mn]

использованы при вычислении константы равновесия между марганцем и кремнием и продуктами реакций их окисления. Вычисленные значения константы равновесия

$$K_{\text{MnSi}} = \frac{a_{\text{(MnO)}} [\% \text{Si}]}{a_{\text{(SiO}_2)}} [\% \text{Mn}]^2 \quad (39)$$

при 1600° и состав продуктов реакций раскисления при наличии в растворе 0,5% Mn в зависимости от содержания кремния приведены в табл. 2.

Естественно, вычисленные результаты, учитывая погрешности, допущенные при определении термодинамических функций реакции раскисления кремнием и активности окислов марганца и кремния, не могут претендовать на высокую степень точности и потому нуждаются в экспериментальной проверке.

Таблица 2

Зависимость состава продуктов реакций раскисления от содержания марганца и кремния в железе (в растворе 0,5% Mn)

| [% Si] | Окисная фаза, % | |
|--------|-----------------|------------------|
| | MnO | SiO ₂ |
| 0,01 | 80,0 | 20,0 |
| 0,02 | 77,5 | 22,5 |
| 0,05 | 73,4 | 26,6 |
| 0,10 | 69,6 | 30,4 |
| 0,20 | 64,9 | 35,1 |
| 0,50 | 60,0 | 40,0 |
| 1,00 | 2,0 | 98,0 |

Заключение

В результате использования более совершенных методов и улучшения техники эксперимента в последнее время получены достаточно надежные данные о термодинамических функциях реакции растворения кислорода в жидком железе и реакций взаимодействия элементов-раскислителей с кислородом, растворенным в жидком железе.

Таким образом, полученные данные могут быть использованы при вычислении раскислительной способности отдельных элементов.

Экспериментально установлено, что раскислительная способность элементов-раскислителей, за исключением марганца, понижается по мере повышения концентрации в растворе элемента-раскислителя.

Это понижение раскислительной способности элементов объясняется тем, что в области низких концентраций элемента-раскислителя и, соответственно, высоких — кислорода возможно образование соединений с более высоким числом атомов кислорода, приходящихся на один атом элемента-раскислителя, чем в области высоких концентраций элемента-раскислителя и, соответственно, низких концентраций кислорода.

Установлено, что повышение концентрации в жидком железе сверх определенного значения таких элементов, как хром и фосфор, приводит не к снижению, а к повышению концентрации растворенного кислорода. Это должно быть принято во внимание при выплавке высокохромистых сталей и при переплаве чугунов с высоким содержанием фосфора.

Задачей предстоящих исследований является экспериментальное изучение раскисления при наличии в жидком металле двух и более элементов-раскислителей.

Глава III ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-РАСКИСЛИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

На диаграмме, иллюстрирующей раскислительную способность элементов (см. рис. 5), в отличие от ранее опубликованных данных зависимость между изменением концентрации растворенного кислорода и элемента-раскислителя представлена, как правило, кривыми линиями. Если бы раскислительная способность элементов оставалась постоянной, независимой от их концентрации в растворе, то зависимость между $\lg[\%O]$ и $\lg[1\%E]$ была бы представлена прямыми линиями и только в подобных случаях концентрация растворенных в жидком железе элементов-раскислителей и кислорода была бы равновесна с их активностью.

Для большинства же реакций раскисления равенство между результатами аналитически определенной концентрации кислорода, находящегося в равновесии с элементом-раскислителем, и результатами вычисления этой концентрации, исходя из значения константы равновесия реакции, достигается только при условии замены концентрации веществ, находящихся в равновесии, их активностями.

Это естественно. Значение константы равновесия любой реакции является отношением действующих (или активных) масс — участников реакции, отношением масс, способных к взаимодействию с другими веществами.

Применение при вычислении константы равновесия концентраций реагирующих веществ возможно лишь по отношению к реакциям, протекающим в сильно разбавленных растворах. По мере повышения концентрации раствора усиливается взаимодействие между его компонентами, вследствие чего изменяется активность последних. Это изменение активности, конечно,

оказывает влияние на равновесное состояние реакции, т. е. если константа равновесия выражена как отношение концентраций реагирующих веществ, то она перестает быть постоянной величиной в случае изменения концентраций. Ее постоянство будет сохранено, если она выражает не отношение концентраций, а отношение активностей реагирующих веществ.

Активность вещества, находящегося в растворе, можно установить путем определения равновесного состояния реакции, протекающей с участием раствора и газовой фазы. Раскислительную способность элемента, как было показано, можно определить путем установления равновесия между элементом, растворенным в жидком железе, и газовой фазой, состоящей из водяного пара и водорода.

Значение отношения $P_{H_2O}:P_{H_2}$ в газовой фазе может быть установлено с высокой степенью точности, а это отношение является выражением окислительного потенциала газовой фазы по отношению раствора; другими словами, значение отношения $P_{H_2O}:P_{H_2}$ определяет активность кислорода, растворенного в жидком железе.

При изучении реакции



или

$$[V] + z[O] = VO_{z(г)} \quad (40)$$

была установлена зависимость между содержанием растворенных в жидком железе ванадия и кислорода при 1595°. Экспериментально полученные результаты представлены на рис. 17.

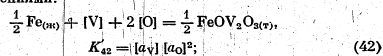
Если константу равновесия реакции (40) представить уравнением

$$K'_v = [\%V] [\%O]^z, \quad (41)$$

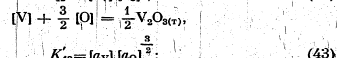
то значения $[\%V]$ и $[\%O]^z$, как это и выражено на рис. 17, будут изменяться по мере, скажем, повышения концентрации в растворе ванадия.

Это непостоянство значения константы равновесия можно было бы объяснить изменением активности ванадия или кислорода или в ванадия и кислорода, растворенных в жидком железе. Но прежде чем окончательно принять этот вывод, необходимо установить, какие соединения в этих условиях образуются между ванадием и кислородом; необходимо выяснить, сохраняется ли по мере изменения концентрации ванадия в растворе постоянное значение z в уравнении (40).

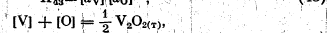
Экспериментально было установлено, что окисление ванадия, растворенного в жидком железе, должно быть представлено уравнениями:



$$K_{42} = [a_v] [a_o]^2; \quad (42)$$



$$K_{43} = [a_v] [a_o]^{\frac{3}{2}}; \quad (43)$$



$$K_{44} = [a_v] [a_o]. \quad (44)$$

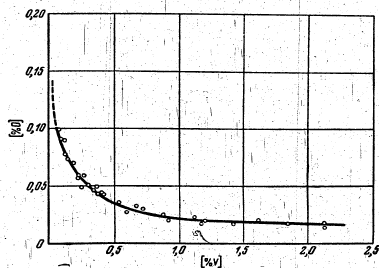


Рис. 17. Растворимость кислорода в жидком железе, содержащем ванадий [18]

Значения $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором железа и ванадия, определяет активность кислорода в этом растворе и, тем самым, активность ванадия, находящегося в равновесии с растворенным кислородом. Результаты определения зависимости между $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ и [%V] представлены на рис. 18.

Положение экспериментальных точек может быть описано кривой линией, что исключает возможность предположения об образовании какого-либо одного соединения ванадия с кисло-

родом на всем протяжении изменения концентрации ванадия. Нельзя, конечно, допустить и образование соединения V_2O_5 с любыми значениями y и x .

Границы областей концентраций ванадия, в которых имеет место одна из реакций (42), (43) или (44), могут быть установлены на основе экспериментальных данных.

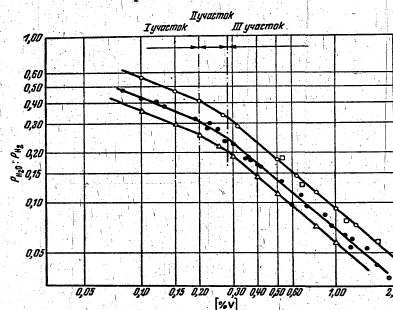


Рис. 18. Зависимость между $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ и [%V] [18]:
точка получены экспериментально при 1550°C; квадраты — экспериментально при 1550°C; круги и — расчетно для 1550°C; треугольники — расчетно для 1533°C

Константа равновесия реакции (40) может быть представлена уравнением

$$K' = [a_v] \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^x \quad (45)$$

или, принимая активность ванадия, растворенного в жидком железе, равной его концентрации (основанием для этого являются близость размеров атомов железа и ванадия, наличие непрерывной серии растворов железа и ванадия), константу равновесия можно переписать в следующем виде

$$K' = 1\% \text{V} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^x. \quad (46)$$

Отсюда

$$\lg K' = \lg [\%V] + x \lg \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

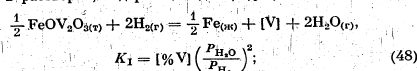
или

$$\lg \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) = \frac{1}{x} \lg K' - \frac{1}{x} \lg [\%V]. \quad (47)$$

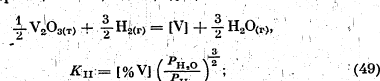
Кривая на рис. 18 может быть заменена, сообразно с расположением экспериментально полученных точек, ломаной линией; угловые коэффициенты отдельных прямолинейных участков этой ломаной представляют значение $\frac{1}{x}$ в уравнении (47).

Реакция (40) в зависимости от содержания в растворе ванадия должна быть представлена уравнениями:

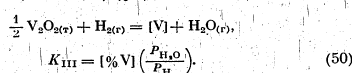
I — в растворах, содержащих до 0,2% V,



II — содержащих от 0,2 до 0,3% V,



III — содержащих выше 0,3% V,



Значение K_{37} при 1535° равно 0,0141. Активность кислорода в растворе равна

$$[a_O] = f_O [\%O].$$

Уравнение константы равновесия реакции (44) можно переписать в виде

$$K_{III} = [\%V] \cdot f_O [\%O]. \quad (51)$$

Изменение коэффициента активности кислорода в зависимости от содержания в растворе ванадия может быть вычислено путем использования данных, представленных на рисунке 17, и уравнения (51).

Константа равновесия реакции (50) при 1535° равна 0,05689. Это значение и было использовано при вычислении $P_{H_2O} : P_{H_2}$ в газовой фазе, находящейся в равновесии с растворами железа и ванадия. Результаты этого вычисления представлены во втором столбце табл. 3.

Таблица 3
Влияние ванадия на коэффициент активности кислорода, растворенного в расплавах железа и ванадия

| [%V] | $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} : P_{H_2}$, по уравнению (49) | [%O] (см. рис. 17) | $[a_O]$ по уравнению (15) | $f_O = \frac{[a_O]}{[\%O]}$ |
|------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 0,3 | 0,1885 | 0,0515 | 0,0466 | 0,906 |
| 0,4 | 0,1420 | 0,0410 | 0,0349 | 0,852 |
| 0,5 | 0,1138 | 0,0350 | 0,0279 | 0,800 |

В третьем столбце табл. 3 приведено аналитически определенное содержание кислорода в металле при соответствующем содержании ванадия (столбец 4). Значение константы реакции (15) при 1535° известно. Коэффициент активности кислорода, растворенного в жидком железе, в области низких концентраций кислорода можно принять равным единице. Поэтому в случае растворения в чистом железе активность растворенного кислорода принимаем равной его концентрации —

$$[a_O] = [\%O].$$

Значение константы равновесия реакции (15) и значение $P_{H_2O} : P_{H_2}$ были использованы для вычисления величин $[a_O]$, которые приведены в четвертом столбце табл. 3.

Если значения [%O] представляют экспериментально определенные концентрации кислорода, находящегося в равновесии при 1535° с указанной в 1-м столбце концентрацией ванадия, а в столбце 4-ом — активность кислорода, растворенного в жидком железе, не содержащем ванадия, и если эти значения не идентичны, то это различие и определяется влиянием ванадия на активность кислорода, находящегося в растворе железа и ванадия. Численно это влияние выражается

коэффициентом активности кислорода

$$f_O = \frac{[a_O]}{[\%O]}, \quad (52)$$

который является отношением активности (концентрации) кислорода, растворенного в чистом жидком железе, к концентрации кислорода, растворенного в жидком железе, содержащем ванадий.

В табл. 3 приведены значения коэффициента активности кислорода в растворах, содержащих выше 0,3% ванадия; при вычислениях было принято, что в растворах с нулевым содержанием ванадия коэффициент активности кислорода равен единице. Более правильно было бы принять коэффициент активности кислорода равным единице при концентрации в растворе ванадия равной 0,3%, тогда активность кислорода в растворах с более низким содержанием ванадия была бы больше единицы.

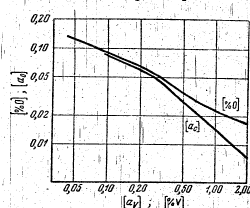


Рис. 19. Влияние ванадия на активность кислорода в расплавах железа и ванадия [18]

Влияние ванадия на растворимость и активность кислорода в растворах железа и ванадия представлено на рис. 19. Данные, представленные здесь, свидетельствуют о двойной роли ванадия в процессе раскисления железа: во-первых, за счет образования нерастворимых оксидов ванадия снижается по мере повышения в растворе концентрации ванадия содержание растворенного кислорода [%O]; во-вторых, под влиянием ванадия понижается или снижается активность оставшегося в растворе кислорода $[a_O]$.

Например, при наличии 0,5% ванадия содержание кислорода в растворе снижается до 0,035%. Коэффициент активности кислорода в этом растворе равен 0,8, т. е. лишь $0,035 \times 0,8 = 0,028\%$ кислорода способны к взаимодействию, с железом, с алюминием, вводимым для окончательного раскисления. Другими словами, пятая часть наличного кислорода является не активной.

50

Что же является основной причиной снижения активности кислорода? Такой причиной является то, что взаимодействие между кислородом и элементом-раскислителем не было отражено соответствующими уравнениями химических реакций.

Коэффициент активности ванадия, растворенного в жидком железе, был принят равным единице. Силы связи между кислородом и железом можно принять не зависящими от изменения концентрации ванадия в растворе. Если это так, то влияние на активность кислорода, очевидно, оказывает взаимодействие между ванадием и кислородом.

Мы отмечаем, что изменение активности кислорода, растворенного в жидком железе, в зависимости от концентрации в этом растворе ванадия представлено кривой линией. Линия для облегчения расчетов, однако с учетом результатов изучения продуктов реактивной окисления ванадия, эта кривая представлена тремя прямыми, которые выражают изменение концентрации кислорода, находящегося в равновесии с ванадием, вследствие достижения равновесия реакций образования ванадиевой шпиннели, трехокси и двуокиси ванадия.

Как видно, по мере повышения концентрации ванадия увеличивается расхождение между аналитически определенным содержанием кислорода [%O] и активностью кислорода $[a_O]$ независимо от того, образованием какого соединения сопровождается взаимодействие газовой фазы с раствором железа и ванадия.

Активность кислорода вычислена на основе предположения, что на участках I, II и III (см. рис. 18) образуется лишь одно какое-либо соединение ванадия с кислородом. Это предположение принципиально неправильно.

На участке I ванадиевая шпиннель не является единственным соединением ванадия с кислородом; несомненно, здесь какая-то, пусть небольшая, доля ванадия окислена до трехокси ванадия. Преобладающим соединением здесь является ванадиевая шпиннель, но нельзя отрицать возможность образования трех- и даже двуокиси ванадия. На любом участке по мере повышения концентрации ванадия усиливается процесс образования оксида, который является основным для участка с более высоким содержанием ванадия наряду с образованием основного для этого участка оксида, или ослабевает образование оксида, являющегося основным для участка с более низкой концентрацией ванадия.

Подобная схема должна быть распространена и на процессы окисления других элементов, растворенных в жидком железе, — фосфора, хрома, кремния, титана, алюминия.

Результаты экспериментального определения равновесия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе, выполненного Маршаллом и Чипманом [23], как было

4* 51

отмечено, неоднократно подвергалось обсуждению в литературе. Можно отметить, что исследование Маршалла и Чипмана является, несмотря на недостаточно надежные данные, относящиеся к области высоких концентраций углерода в растворе, наиболее обстоятельным. Как известно, Маршалл и Чипман пришли к заключению, что активность как углерода, так и кислорода, растворенных в жидком железе, зависит от содержания в растворе углерода.

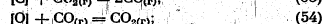
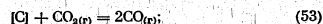
Этот вывод об изменении активности углерода и кислорода основан на том, что Маршалл и Чипман экспериментально полученные данные представили в виде зависимости концентрации кислорода от концентрации углерода при постоянном давлении газовой фазы, состоящей из чистой окиси углерода. Это нельзя признать правильным, отвечающим действительному состоянию изученной системы.

Двухфазная система, состоящая из двух компонентов, при постоянной температуре и давлении имеет число степеней свободы равное нулю, т. е. состав каждой фазы является строго постоянным. Иначе, принятое Маршаллом и Чипманом уравнение

$$[C] + [O] = CO_{(r)},$$

справедливо только для вполне определенных концентраций углерода и кислорода, растворенных в жидком железе.

При обсуждении выводов относительно активности углерода и кислорода, растворенных в жидком железе [39], было принято, что в исследованной Маршаллом и Чипманом системе жидкое железо — углерод — кислород возможны следующие реакции:



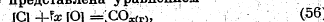
Применяя правило фаз в отношении только что приведенных реакций, можно показать, что реакция взаимодействия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе (55), приводящая к образованию окиси углерода, представляет при данных температуре и давлении окиси углерода только частный случай, так как эта система является неварьантной.

Уравнение реакции (55) получено путем сложения уравнений реакций (53) и (54), при одинаковых парциальных давлениях углекислого ангидрида в каждом уравнении. Поэтому следует признать, что уравнение (55) справедливо лишь для системы с минимальной активностью кислорода и определяется

из значения константы равновесия реакции образования окиси углерода из элементов при данных температуре и давлении и при активности углерода, равной единице.

Как только изменится состав жидкой фазы, т. е. изменится соотношение активностей углерода и кислорода, растворенных в жидком железе, то согласно правилу фаз должен измениться и состав газовой фазы; в предельном случае, когда активность углерода будет минимальной, реакция (53) должна протекать с образованием углекислого ангидрида.

С учетом изложенного выше реакция взаимодействия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе, в широком интервале изменения концентрации углерода должна быть в общем виде представлена уравнением

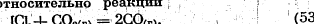


в котором x изменяется от 1 (в случае $a_{(C)} = 1$) до 2 (в случае $a_{(O)} = 1$).

Величина x в уравнении (56) может иметь любые значения в пределах от 1 до 2, однако это не означает, что реакция сопровождается образованием какого-то гипотетического окисла, скажем $CO_{1.11}$. Величина 1,11 указывает, что из всего количества образующихся окислов 90% приходится на долю CO и 10% — CO_2 . Другими словами, значение x в уравнении (56) может быть вычислено из равновесного, для данной активности углерода, отношения $P_{CO} : P_{CO_2}$.

Зависимость значения x от содержания углерода в жидком железе при $P_{CO_2+CO_2} = 1$ и 10 ат и 1540° представлена на рис. 20.

Для установления коэффициента активности углерода, растворенного в жидком железе, целесообразно использовать экспериментальные данные [15] относительно реакции



Квадратные скобки в уравнении (53) обозначают, что углерод растворен в жидком железе.

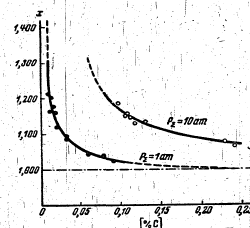


Рис. 20. Зависимость коэффициента x от содержания углерода в жидком железе при $P_{CO_2+CO} = 1 \text{ ат}$ и 1540° [39]

Константа равновесия реакции (53) может быть представлена уравнением

$$K_{53} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} [\%C]} \quad (57)$$

Логарифмируя последнее уравнение, получим

$$\lg K_{53} = \lg \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} - \lg f_c - \lg [\%C]$$

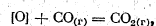
или

$$\lg \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \lg K_{53} + \lg f_c + \lg [\%C]. \quad (58)$$

Если второй член правой части уравнения (58) изменяется в ту или иную сторону, то зависимость между $\lg(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ и $\lg [\%C]$ должна быть выражена кривой линией. Кроме этого, если коэффициент активности углерода возрастает с повышением его концентрации в железе, кривая, фиксирующая зависимость между $\lg(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ и $\lg [\%C]$ (рис. 21), будет вогнута в сторону оси $\lg [\%C]$ и наоборот, если коэффициент активности уменьшается с повышением концентрации углерода, то кривая будет вогнута в сторону оси $\lg(P_{CO}^2/P_{CO_2})$.

Экспериментальные точки, как показано на рис. 21, вплоть до 1% углерода расположены на прямой линии. Таким образом, на основе экспериментальных данных Маршалла и Чипмана, можно утверждать, что коэффициент активности углерода, растворенного в жидком железе, содержащем кислород, вплоть до 1% углерода является величиной постоянной. Относительно растворов, содержащих выше 1% углерода, можно сказать, что данных недостаточно для того, чтобы можно было сделать соответствующие выводы об активности углерода в этих растворах. Можно отметить, что в этой области высоких концентраций углерода вполне вероятно отступление раствора от идеального.

Подобно изложенному выше можно исследовать экспериментальные данные, относящиеся к реакции [54]



константа равновесия которой определяется уравнением

$$K_{54} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} f_O [\%O]}. \quad (59)$$

После преобразования получаем

$$\lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \lg K_{54} + \lg f_O + \lg [\%O]. \quad (60)$$

Экспериментальные данные, относящиеся к равновесию реакции (54), приведены на рис. 22, иллюстрирующем зависимость между $\lg(P_{CO_2}/P_{CO})$ и $\lg [\%O]$.

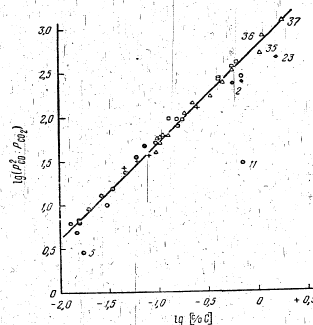


Рис. 21. Зависимость между $\lg(P_{CO}^2/P_{CO_2})$ и $\lg [\%C]$ при 1540°; цифры обозначают номера плавок [39]

Несмотря на разброс точек, можно утверждать прямолинейную зависимость между $\lg(P_{CO_2}/P_{CO})$ и $\lg [\%O]$; другими словами, можно утверждать, что коэффициент активности кислорода, растворенного в расплаве железа и углерода является постоянной величиной. Может вызвать сомнение в достоверности этого вывода положение точек 23, 35, 36 и 37, но эти точки относятся к растворам, содержащим выше 1% углерода.

Оставив в стороне обсуждение достоверности результатов эксперимента с растворами, содержащими выше 1% углерода, можно прийти к определенному заключению, что в расплавах

железа, углерода и кислорода, содержащих до 1% углерода, коэффициенты активности как углерода, так и кислорода являются величинами постоянными и равными единице.

Активность углерода и кислорода в этих расплавах зависит от изменения концентрации углерода только вследствие того, что реакцию взаимодействия между углеродом и кислородом,

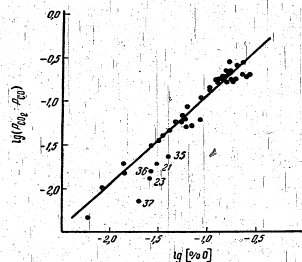


Рис. 22. Зависимость между $\lg(P_{CO_2}/P_{CO})$ и $\lg[\%C]$; цифры обозначают номера плавок [39]

растворенными в жидком железе, независимо от концентрации углерода, представляют лишь уравнением (55), т. е. не принимают во внимание образование углеродного ангидрида в качестве продукта окисления углерода. Подобное представление о взаимодействии между углеродом и кислородом нельзя признать правильным.

На основе изложенного выше следует учитывать, что окисление углерода, растворенного в жидком железе, сопровождается образованием одновременно как окиси углерода, так и углеродного ангидрида. Степень развития той или иной реакции или, другими словами, соотношение между парциальными давлениями окиси углерода и углеродного ангидрида зависит от концентрации в расплаве углерода. В области низких концентраций последнего и соответственно высоких концентраций кислорода заметное развитие получает реакция образования углеродного ангидрида, тогда как в области высоких

концентраций углерода и низких — кислорода преобладает реакция образования окиси углерода.

Можно признать, что зависимость коэффициентов активности углерода и кислорода (или произведения этих коэффициентов) от концентрации углерода выражает степень отклонения реально идущих реакций окисления углерода, растворенного в жидком железе, от реакции, представленной уравнением (55), которая исключает возможность образования углеродного ангидрида.

Необходимо особо отметить, что условия эксперимента при определении влияния элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе, могут оказывать весьма существенное влияние на полученные результаты. В качестве подтверждения этого положения здесь можно рассмотреть данные, полученные при установлении влияния марганца на активность кислорода в жидком железе [28].

При изучении равновесия между паро-водородной смесью и раствором элемента в жидком железе активность кислорода в этом растворе определяется составом газовой фазы или, другими словами, при известном значении отношения $P_{H_2O} : P_{H_2}$ в газовой фазе.

$$a_{O(Fe)} = a_{O(раств.)} = a_{O(газ. фаз.)} \quad (61)$$

где $a_{O(Fe)}$ — активность кислорода в чистом железе; $a_{O(раств.)}$ — активность кислорода в жидком железе, содержащем растворенный элемент.

Активность кислорода в чистом жидком железе

$$a_{O(Fe)} = f_{O(Fe)} [\%O]_{(Fe)} \quad (62)$$

и в жидком железе, содержащем марганец,

$$a_{O(Fe-Mn)} = f_{O(Fe-Mn)}^{Mn} [\%O]_{(Fe-Mn)} \quad (63)$$

Следовательно, учитывая уравнение (61), коэффициент активности кислорода, растворенного в железо-марганцевом расплаве, будет равен

$$f_{O(Fe-Mn)}^{Mn} = \frac{[\%O]_{(Fe)} f_{O(Fe)}}{[\%O]_{(Fe-Mn)}} \quad (64)$$

Как было установлено ранее [13], коэффициент активности кислорода, растворенного в железе, в области низких концентраций кислорода близок к единице. При наличии в жидком железе марганца содержание кислорода не превышает этой области низких концентраций.

Результаты экспериментального определения коэффициента активности кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах, $f_{\text{O}_2}^{\text{ж.м.}}$ графически представлены на рис. 23. Здесь отчетливо выявлено отличие марганца от других элементов, например ванадия и кремния, в отношении его влияния на активность кислорода. По мере повышения концентрации

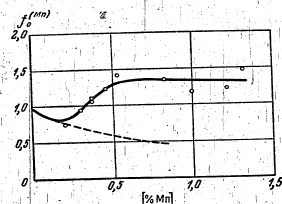


Рис. 23. Влияние марганца на коэффициент активности кислорода в расплавах железо-марганца. [28]

марганца вплоть до 0,2% коэффициент активности кислорода уменьшается, затем наблюдается увеличение значения коэффициента активности и после достижения содержания в растворе около 0,5% Mn коэффициент активности остается практически постоянным.

Чем же обусловлено подобное anomальное влияние марганца на коэффициент активности кислорода в железо-марганцевых растворах? Подобное влияние, как было установ-

лено экспериментально, в первую очередь следует объяснить высоким значением упругости пара марганца, растворенного в железе.

При изучении испарения марганца из раствора в вакууме тигель с 10–15 г жидкого железа, содержащего марганец, выдерживали при заданной температуре, причем давление внутри водоохлаждаемой кварцевой трубы поддерживали на уровне 10^{-4} мм Hg. В конденсате, осевшем на стенках трубы, затем определяли содержание марганца. Результаты определения состава пара над железо-марганцевыми расплавами при 1600° графически представлены на рис. 24.

Как следует из данных рис. 24, при содержании в железе марганца до 0,2% в парах преобладает железо, а при содержа-

нии марганца близком к 0,5%, пары практически состоят лишь из марганца.

Это и объясняет anomальное изменение коэффициента активности кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах, как это представлено сплошной линией на рис. 23. Действительно, в условиях эксперимента над расплавами была паровая оболочка с высоким содержанием в ней марганца

(гораздо выше содержания этого элемента в растворе), которая препятствовала переходу кислорода из газовой фазы в раствор. Пары марганца, взаимодействуя с кислородом, снижали кислородный потенциал газовой фазы еще до ее контакта с поверхностью раствора.

В области низких концентраций марганца в растворе (до 0,2%) в парах преобладает железо и они не оказывают существенного влияния на кислородный потенциал газовой фазы; последний мало отличается от расчетного. Поэтому можно признать, что в этом интервале концентраций марганца в растворе выявлено истинное влияние марганца на активность кислорода в железо-марганцевых расплавах.

Увеличение коэффициента активности кислорода в растворах, содержащих выше 0,2% Mn, как это представлено на рис. 23, нельзя признать отражающим истинный характер сил связи компонентов этих растворов. Преобладание в парах марганца обуславливает заметное снижение кислородного потенциала газовой фазы по сравнению с расчетным. Более вероятно изменение коэффициента активности кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах, которое представлено пунктирной линией (см. рис. 23). Приведенные данные свидетельствуют о возможных ограничениях при изучении некоторых растворов. Эти ограничения обусловлены свойствами самих растворов и методикой эксперимента.

В качестве основного вывода раздела о влиянии элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе, можно принять, что при вычислении констант равновесия реакций раскисления использование коэффициентов активности кислорода, или элемента-раскислителя, или и кислорода и элемента-раскислителя необходимо.

В связи с этим необходимо рассмотреть методы вычисления коэффициентов активности компонентов растворов, предложенные Вагнером [40], Чипманом [34], Торнхедом [41]. Вагнер и Чипман принимают, что когда в металле-растворе

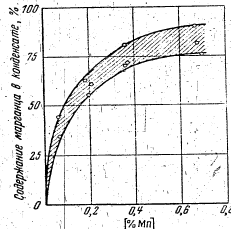


Рис. 24. Состав пара над железо-марганцевыми расплавами [28]

рытеле 1 находится элемент 2, 3, 4 и т. д., то коэффициент активности любого из них, скажем 2, может быть представлен произведением факторов, определяющих влияние каждого из остальных компонентов раствора на компонент 2. Так, в растворе, где мольные доли компонентов равны x_2, x_3, x_4 и т. д., коэффициент активности компонента 2 будет равен

$$f_2 = f_2^{(2)} f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots \quad (65)$$

где $f_2^{(i)}$ — коэффициент активности компонента 2 в бинарном растворе, причем мольная доля равна x_i .

Вагнер предложил следующую зависимость

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \ln f_2^0 + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_4} + \dots \quad (66)$$

в которой производные взяты для предельного случая нулевых концентраций растворенных веществ и члены высшего порядка в ряде Тейлора отброшены. Первый член правой части уравнения (66) $\ln f_2^0$ становится равным нулю, так как $f_2 = 1$ при бесконечном разбавлении.

Производные заменены на $e_2^{(3)}$ и т. д., т. е.

$$e_2^{(2)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}, \quad e_2^{(3)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} \text{ и т. д.,}$$

и уравнение (66) может быть представлено в следующем виде

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = x_2 e_2^{(2)} + x_3 e_2^{(3)} + x_4 e_2^{(4)} + \dots \quad (67)$$

При замене натуральных логарифмов десятичными и когда концентрации представлены в весовых процентах, уравнение (67) должно быть переписано

$$\lg f_2(\%2, \%3, \%4, \dots) = e_2^{(2)} \%2 + e_2^{(3)} \%3 + e_2^{(4)} \%4 + \dots = \lg f_2' + \lg f_2^{(3)} + \lg f_2^{(4)} + \dots \quad (68)$$

где $e_2^{(2)} = \frac{\partial \lg f_2}{\partial \%3}$ и т. д.

Вагнер принимает, что связь между влиянием компонента i на j и влиянием компонента j на i может быть определена следующим соотношением

$$e_i^{(j)} = e_j^{(i)} \quad (69)$$

Связь между e и e' для двух элементов с атомными весами M_i и M_j , растворенных в железе, будет представлена уравнением

$$e_i^{(j)} = \frac{0,2425}{M_j} e_j^{(i)} = \frac{M_i}{M_j} e_j^{(i)}. \quad (70)$$

При определении влияния углерода на активность кислорода, растворенного в жидком железе, Чипман [34] вычислил

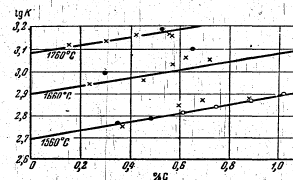
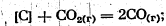


Рис. 25. Зависимость между концентрацией углерода в растворе и $\lg K'$.

$$\text{где } K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} [\% \text{C}]} \quad [34];$$

точки — известные данные; кресты — известные данные; кружки — магнитные данные

коэффициент активности углерода, пользуясь экспериментальными данными, полученными ранее в результате изучения реакции



$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} [\% \text{C}]}$$

Коэффициент активности углерода был вычислен следующим образом. На рис. 25 представлены зависимости между концентрацией углерода в растворе и $\lg K'$, причем

$$K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} [\% \text{C}]}$$

Данные, относящиеся к 1560°, расположены на прямой, пересечение которой с осью ординат, где концентрация углерода равна нулю и $f_C = 1$, определяет значение K .
Для любой другой концентрации углерода значение $\lg f_C$ равно разности логарифмов K' и K , т. е.

$$\lg f_C = \lg K' - \lg K. \quad (71)$$

При 1560° зависимость активности углерода, растворенного в жидком железе, в соответствии с данными рис. 25, представлена уравнением

$$\lg f_C = 0,195 [\%C]. \quad (72)$$

В области изученных температур коэффициент активности углерода равен

$$\lg f_C = \frac{358}{T} [\%C]. \quad (73)$$

Хотя и было установлено [13], что в бинарном растворе Fe—O коэффициент активности не равен единице, но здесь можно, учитывая наличие в растворе углерода, согласиться с Чипманом и принять его равным единице.

В соответствии с экспериментальными данными относительно реакции $[C] + [O] = CO(g)$ [23], зависимость константы равновесия $K' = \frac{P_{CO}}{[\%C][\%O]}$ от концентрации в жидком железе углерода Чипман представляет уравнением

$$\lg K' = 2,67 - 0,22 [\%C]. \quad (74)$$

Экстраполяция значения K' к нулевой концентрации углерода приводит

$$K = \frac{P_{CO}}{(f_O [\%C])(f_C [\%O])}.$$

На основе изложенного выше

$$\lg f_C + \lg f_O = \lg K' - \lg K = -0,22 [\%C]. \quad (75)$$

Учитывая взаимное влияние растворенных элементов на их активность, имеем

$$\lg f_C + \lg f_O' + \lg f'_O + \lg f_C^{(O)} = -0,22 [\%C]. \quad (76)$$

Если принять $\lg f'_O = 0$ и предположить малое значение $\lg f_C^{(O)}$ в области низких значений углерода, то с учетом этих обстоя-

тельств и уравнения (72) влияние углерода на активность кислорода будет определено уравнением

$$\lg f_C^{(O)} = -0,41 [\%C]. \quad (77)$$

В соответствии с уравнением (70) влияние кислорода на активность углерода будет представлено уравнением

$$\lg f_C^{(O)} = -\frac{12}{16} \times 0,41 [\%O] = -0,31 [\%O]. \quad (78)$$

Здесь мы лишь в качестве иллюстрации предложенного метода привели вычисление коэффициентов активности на основе экспериментальных данных, относящихся к реакции взаимодействия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе. Однако этим не устраняются ранее высказанные замечания относительно этих данных [19, 24, 25].

В результате рассмотрения опубликованных данных Чипман приводит сводку (табл. 4) о влиянии отдельных элементов на активность кислорода, растворенного в жидком железе [34].

Таблица 4
Влияние элементов на активность кислорода, растворенного в железе

| Третий элемент j | $f_C^{(j)} = \lg f_C^{(j)}$ при 1% j | Третий элемент i | $f_O^{(i)} = \lg f_O^{(i)}$ при 1% i |
|--------------------|----------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| C | -0,41 | Al | -12 |
| Mn | 0 | P | -0,8 |
| Cr | -0,041 | S | +1,0 |
| V | -0,27 | Ni | +0,005 |
| Si | -0,02 | | |

Тюркдоган на основе опубликованных экспериментальных данных попытался установить влияние элементов, растворенных в железе, на их активность. Им рассмотрены тройные жидкие растворы, в которых растворителем является железо, т. е. системы Fe—X—Y. Если известны термодинамические свойства системы Fe—X—Y и соответствующей ей двойной системы Fe—Y, то возможно определить влияние растворенного элемента X на коэффициент активности Y, т. е. определить

значение τ_y^x , которое, по Тюркдогану, может быть вычислено по уравнению

$$\tau_y^x = \frac{\text{активность } Y \text{ в } Fe-X-Y}{\text{активность } Y \text{ в } Fe-Y} \quad (79)$$

при условии, что Y — мольная доля в той и другой системе.

Фактор τ_y^x изменяется в зависимости от концентрации находящихся в растворе X и Y , как это было установлено при изучении систем $Fe-Si-C$, $Fe-Mn-C$ и $Fe-Cr-C$. Но так как вообще изменение τ_y^x в зависимости от изменения концентрации Y не столь велико, как при изменении концентрации X , то часто предполагают, что τ_y^x не зависит от содержания Y в системе.

При анализе экспериментальных данных с целью выявления взаимодействия между компонентами тройных растворов на основе железа Тюркдоган использовал отношение $\frac{\Delta N_y^x}{N_y^x}$.

Так при анализе данных относительно системы $Fe-Si-C$ было установлено, что количество углерода, вытесненного добавленным кремнием ΔN_C^{Si} , является непрерывной функцией концентрации кремния, или

$$\Delta N_C^{Si} = N_C - N_C^0$$

где N_C и N_C^0 — атомные доли углерода в системах $Fe-Si-C$ и $Fe-C$, соответственно. При данном содержании в растворе кремния количество углерода, вытесненного растворенным кремнием, увеличивается с повышением активности углерода в растворе. Следовательно, ΔN_C^{Si} является функцией двух переменных — концентрации кремния и активности углерода.

Было, однако, установлено, что отношение $\frac{\Delta N_C^{Si}}{N_C^0}$ не зависит от активности углерода.

Эти положения, относящиеся к системе $Fe-Si-C$, были распространены и на другие тройные системы $Fe-X-Y$.

При растворении третьего элемента X в двойной системе $Fe-Y$ с данной активностью Y можно наблюдать или повышение или понижение растворимости Y , так что активность Y остается неизменной. Это можно представить следующим уравнением (при данной активности Y)

$$\Delta N_y^x = N_y - N_y^0 \quad (80)$$

где N_y и N_y^0 — атомные доли Y в тройной и двойной системах, соответственно. При изучении систем $Fe-Si$, $Fe-P$ и $Fe-S$, насыщенных углеродом, было установлено, что ΔN_y^x не зависит от температуры. Было также показано, что отношение $\frac{\Delta N_y^x}{N_y^0}$ не зависит от активности Y в системах $Fe-Si-C$, $Fe-Cr-C$, $Fe-Si-S$, $Fe-C-S$, $Fe-P-S$ и $Fe-Mn-S$. Из уравнения (80) следует, что

$$\frac{\Delta N_y^x}{N_y^0} = \frac{N_y}{N_y^0} - 1 \quad (81)$$

Так как активность Y сохраняется постоянной, уравнение (81) должно быть переписано в следующей форме, когда концентрации будут заменены коэффициентами активности,

$$\frac{\Delta N_y^x}{N_y^0} + 1 = \frac{\gamma_y}{\gamma_y^0} \quad (82)$$

Обратное значение правой части уравнения (82) заменено на Q_y^x . Влияние растворенного элемента X на коэффициент активности Y может быть представлено в следующем виде:

а) при данных температуре и активности Y

$$Q_y^x = \frac{\gamma_y}{\gamma_y^0} \quad (83)$$

б) при данных температуре и концентрации Y

$$P_y^x = \frac{\gamma_y}{\gamma_y^0} \quad (84)$$

Следует отметить, что значение P_y^x идентично с Q_y^x .

Различие между Q_y^x и P_y^x состоит в том, что Q_y^x при данной температуре является функцией лишь концентрации X , а P_y^x зависит от концентраций X и Y .

Это различие между Q_y^x и P_y^x можно проследить, пользуясь схемой, представленной на рис. 26. Здесь активность и коэффициент активности Y представлены в зависимости от атомной доли в растворе $Fe-X-Y$ при фиксированной пропорции растворенного элемента X .

Значение Q_y^x фиксируется отношениями отрезков

$$Q_y^x = \frac{AB}{AC} = \frac{A'B'}{A'C'} = \frac{A''B''}{A''C''}$$

т. е. оно постоянно при данной температуре и концентрации в растворе X , как это показано пунктирной линией на рис. 26.

Б. А. М. Самарин

65

Значение отношения $P_{\nu}^{\nu} = \frac{DC}{DE}$ изменяется в зависимости от концентрации Y в растворе и для случая, представленного на рис. 26, по мере повышения N_{ν} значение P_{ν}^{ν} уменьшается. В области весьма низких концентраций Y в тройных растворах,

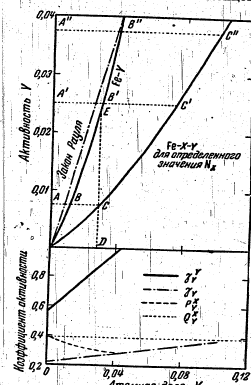


Рис. 26. Зависимость активности и коэффициента активности компонента Y в системах $Fe-Y$ и $Fe-X-Y$ при данной температуре и концентрации растворенного элемента X [32]

где x_1, x_2, x_3 и т. д. элементы, находящиеся в разбавленном растворе и влияющие на коэффициент активности Y . Методы, предложенные Вагнером, Чипманом и Тюркдоганом, могут быть использованы при вычислении коэффициентов активности компонентов отнюдь не на раскрытой истинной природе растворов и, более того, использование предложенных уравнений при соответствующих расчетах в некоторых слу-

чаях приводит к значительным расхождениям с экспериментальными данными. Следует учитывать, что изменение активности компонентов растворов, связанных с процессами раскисления стали, обусловлено тем, что истинный процесс окисления, как правило,

когда $N_{\nu} \rightarrow 0$, $Q_{\nu}^{\nu} = P_{\nu}^{\nu}$. Для растворов, подчиняющихся закону Генри, Q_{ν}^{ν} также равно P_{ν}^{ν} и последнее становится независимым от концентрации Y , что и характеризует тройные расплавы на основе железа, содержащие кислород, другими словами, характеризует системы, связанные с процессами раскисления стали. Это положение уже было отмечено выше при рассмотрении исследования Чипмана.

На рис. 27 представлено влияние концентрации растворенного элемента X в исследованных тройных системах с железной основой на активность компонента Y в этих растворах.

Для систем с числом компонентов более трех Тюркдоган рекомендует следующую зависимость

$$(Q_{\nu}^{\nu}) = Q_{\nu}^{\nu} \cdot Q_{\nu}^{\nu} \cdot Q_{\nu}^{\nu} \dots (85)$$

Основанием для подобного утверждения служит то, что связь между растворителем и растворенными веществами при температурах сталеварения малы по сравнению с силами химического сродства между кислородом и элементами-раскислителями. Конечно, нельзя отрицать влияние растворителя на растворенные вещества. Но когда мы рассматриваем реакции раскисления, т. е. имеем в виду низкие концентрации в растворе как кислорода, так и элемента-раскислителя, можно утверждать, что изменение активности компонентов подобных растворов определяется главным образом тем, что уравнения реакций не отражают реально идущие процессы окисления элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе.

Закончить

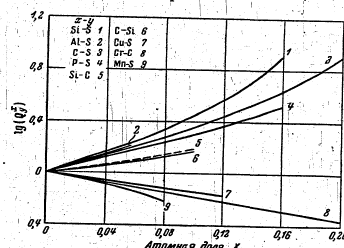


Рис. 27. Влияние концентрации элемента X на активность компонента Y в трехкомпонентных растворах [32]

Основанием для подобного утверждения служит то, что связь между растворителем и растворенными веществами при температурах сталеварения малы по сравнению с силами химического сродства между кислородом и элементами-раскислителями. Конечно, нельзя отрицать влияние растворителя на растворенные вещества. Но когда мы рассматриваем реакции раскисления, т. е. имеем в виду низкие концентрации в растворе как кислорода, так и элемента-раскислителя, можно утверждать, что изменение активности компонентов подобных растворов определяется главным образом тем, что уравнения реакций не отражают реально идущие процессы окисления элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе.

Заключение

Отсутствие прямой зависимости между $\lg[\%O]$ и $\lg[\%E]$ свидетельствует, что константы равновесия реакций

раскисления зависят не только от температур, но и от концентрации элемента-раскислителя в растворе.

Значение константы равновесия реакций раскисления остается постоянной величиной при условии замены в соответствующих уравнениях констант равновесия концентраций активностями реагирующих веществ.

Не отрицая взаимного влияния компонентов раствора на их активность, по отношению реакций раскисления, следует признать, что коэффициенты активности являются выражением того, что уравнение соответствующей реакции раскисления не отражает всей совокупности реакций, действительно протекающих в системе.

Элементы-раскислители образуют с кислородом, растворенным в жидком железе, как правило, не один, а несколько окислов. Состав этих окислов зависит от концентрации в растворе элемента-раскислителя. При данной концентрации элемента-раскислителя возможно образование одновременно нескольких окислов этого элемента. Так как это не отражается уравнениями реакций раскисления, то для сохранения постоянного значения константы равновесия реакции раскисления необходимо в уравнения константы равновесия вводить коэффициенты активности реагирующих веществ.

На активность реагирующих веществ, несомненно, оказывает влияние и химическое взаимодействие между некоторыми элементами-раскислителями и железом.

Глава IV

ОБРАЗОВАНИЕ И УДАЛЕНИЕ ИЗ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ЧАСТИЦ — ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ РАСКИСЛЕНИЯ

Наличие экспериментально установленных термодинамических функций реакций раскисления позволяет определить раскислительную способность того или иного элемента-раскислителя.

Изучение окисных неметаллических включений, значительная доля которых относится к продуктам реакций раскисления, позволяет судить, насколько полно можно очистить сталь от кислорода, при использовании различных раскислителей и методов раскисления.

Но что означает определение раскислительной способности, скажем, кремния? Это — установление концентрации растворенного в жидком железе кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с остаточной концентрацией кремния, также растворенного в жидком железе. Если частицы — продукты реакций кремния с кислородом, будучи нерастворимыми в жидком железе, полностью удалились из металла, то, установив раскислительную способность кремния, можно было бы, зная его концентрацию в растворе, определить и содержание кислорода в жидком металле.

Повседневная практика, однако, свидетельствует, что полное очищение жидкого металла от продуктов реакций раскисления не достигается. Следовательно, определение раскислительной способности кремния является средством оценки лишь одного из его свойств и установления предела очищения жидкого железа от кислорода при наличии растворенного в нем кремния. Если даже известно, при какой температуре раскислена сталь и какова остаточная концентрация кремния, тем не менее нельзя только на основе этих данных определить содержание кислорода в готовой стали и тем более нельзя

определить, какие соединения кремния с кислородом могут быть затем в ней обнаружены.

Металлографические методы изучения неметаллических включений позволяют распознать не только их происхождение (эндогенные или экзогенные), но зачастую с достаточным приближением к истине определить их состав. При помощи этих методов устанавливают форму, размер включений и их распределение в стали.

Для установления состава неметаллических включений и их содержания в стали широко используют анализ включений, выделенных в результате анодного растворения стали. Исследование частиц включений, выделенных под микроскопом в проходящем свете, — метод, разработкой которого мы обязаны в первую очередь Ю. Т. Лукашевич-Дувановой [42], — имеет важное и самостоятельное значение. При изучении выделенных частиц можно определить не только их форму и размер, что само по себе очень важно, но иногда и состав включений.

Наблюдение под микроскопом за изменением выделенных частиц позволяет правильно выбрать реагенты, необходимые для очищения остатка включений от карбидов, сульфидов, нитридов. Последнее обстоятельство весьма существенно, если учесть, что многие окисные включения неустойчивы против действия даже слабых кислот и поэтому при неправильном выборе метода очищения остатка подобные включения разрушаются полностью или частично, т. е. искажаются результаты определения.

Если концентрация растворенного кислорода обусловлена раскислительной способностью элемента, то содержание кислорода в металле не определяется концентрацией растворенных в нем элементов-раскислителей; это содержание обусловлено, помимо концентрации растворенного кислорода, и тем, насколько полно металл очищен от образовавшихся в нем окислов элементов-раскислителей. Можно сказать до ничтожных значений концентрацию растворенного кислорода и тем не менее получить сталь с высоким содержанием кислорода, если она не будет освобождена от введенных в ней окислов элементов-раскислителей.

Степень очищения жидкой стали от продуктов реакций раскисления обусловлена многими факторами, но основными из них являются свойства частиц продуктов реакций раскисления и температура, при которой осуществляется процесс раскисления.

Вскрытие механизма образования частиц продуктов реакций раскисления и их изменения во времени имеет важное значение для выбора раскислителей, состава славов, содержащих эле-

менты-раскислители, для определения порядка введения раскислителей в жидкий металл.

Лишь в качестве весьма грубого приближения можно принять, что скорость удаления из жидкой стали нерастворимых в ней окисных соединений пропорциональна квадрату радиуса этих частиц: чем крупнее частицы, тем с большей скоростью они поднимаются на поверхность ванны жидкой стали.

Очевидно, в результате реакции элемента-раскислителя с кислородом в жидкой стали образуются мельчайшие частицы окислов этого элемента. Хотя эти окислы и нерастворимы в жидкой стали, но вследствие весьма малого размера скорость их удаления из стали будет незначительной, т. е. для очищения стали от подобных частиц необходима ее выдержка в течение весьма длительного времени.

Увеличить скорость подъема частиц можно за счет их укрупнения. При выдержке стали после введения в нее раскислителей частицы продуктов реакций раскисления укрупняются, причем степень их укрупнения в первую очередь зависит от их состава. Температура плавления окисных частиц, вязкость стали, вязкость самих частиц, перемешивание жидкой стали, поверхностное натяжение на границе частица — жидкая сталь и многие другие факторы оказывают существенное влияние на процесс укрупнения частиц.

На рис. 28 представлен процесс укрупнения частиц силикатов железа, путем их коалесценции. Эти включения обнаружены в железе, раскисленном кремнием.

Процесс коалесценции, при прочих равных условиях, естественно, протекает со значительно большей скоростью, если частицы окислов находятся в жидком состоянии. В связи с этим следует отметить одно неблагоприятное обстоятельство для получения стали с низким содержанием кислорода, а именно: чем выше раскислительная способность элемента, тем выше, как показано на рис. 29, температура плавления окисла этого элемента или, другими словами, тем менее благоприятны условия для укрупнения частиц и их удаления из жидкой стали.

Коалесценция частиц — продуктов реакции раскисления закономерна; она обусловлена естественным стремлением

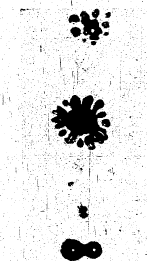


Рис. 28. Коалесценция частиц силикатов железа ($\times 300$) [20]

системы к уменьшению поверхностной энергии на границах раздела жидкой стали со взвешенными в ней окисными частицами, за счет сокращения поверхности частиц при их укрупнении.

Наличие температурного градиента в объеме жидкой стали является причиной усиления движения частиц окислов в жидкой стали. Следствием усиления движения является повышение

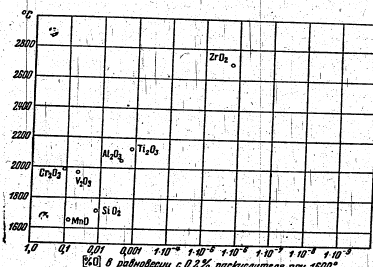


Рис. 29. Температура плавления окислов элементов-раскислителей.

числа столкновений частиц окислов, нерастворимых в стали, возрастание вероятности слипания и увеличения размера частиц. В результате движения частиц в объеме жидкой стали в орбиту крупных вовлекаются мелкие — сателлиты, которые в конечном счете сливаются с крупной частицей или образуют оболочку на ее поверхности; и в том и в другом случае размер крупной частицы увеличивается.

Следовательно, если за счет использования элементов с высокой раскислительной способностью можно получить сталь с весьма низкой концентрацией растворенного кислорода, но нельзя при этом гарантировать получение стали с низким содержанием кислорода, с низкой степенью загрязнения ее окисными неметаллическими включениями, то какими средствами мы располагаем для получения стали с низким содержанием кислорода независимо от того, в какой форме он находится?

Эти средства изысканы и их используют в практике сталеварения. Наиболее действенны предварительное раскисление стали, при котором используют элементы с невысокой раскислительной способностью, и использование комплексных раскислителей как для предварительного, так и для окончательного раскисления стали.

Задачей предварительного раскисления является снижение концентрации растворенного в жидкой стали кислорода, образование при этом легкоплавких соединений окислов элементов-раскислителей, что благоприятствует очищению стали от продуктов реакций раскисления. Затем, если для окончательного раскисления используют элементы с высокой раскислительной способностью, то и при относительно низкой степени очищения жидкой стали от окислов этих элементов содержание окисных неметаллических включений в готовой стали будет более низким.

Следовательно, создание условий, благоприятствующих образованию легкоплавких частиц продуктов реакций раскисления в процессе как предварительного, так и окончательного раскисления, является важнейшей задачей процесса раскисления стали.

Изменение частиц продуктов реакции раскисления в процессе предварительного раскисления и влияние режима предварительного раскисления на содержание кислорода в готовой стали было изучено [43]. Углеродистая сталь была выплавлена в лабораторной индукционной высокочастотной печи с основной футеровкой. Содержание кислорода (определенное глиноземным методом) в жидкой стали 26 исследованных плавов перед предварительным раскислением было практически одинаковым и колебалось от 0,018 до 0,028 процента.

Были исследованы следующие варианты предварительного раскисления:

- I — сначала ферросилицием, затем ферромарганцем;
- II — ферромарганцем, затем ферросилицием;
- III — силикомарганцем (Mn : Si = 3,5);
- IV — силикомарганцем (Mn : Si = 4,5);
- V — силикомарганцем (Mn : Si = 6,0);
- VI — силикомарганцем (Mn : Si = 7,0).

Влияние предварительного раскисления на содержание в готовой стали неметаллических включений и кислорода представлено в табл. 5. Здесь же приведены данные о содержании кислорода в металле перед его предварительным раскислением.

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что наиболее неблагоприятные результаты в отношении качества стали были получены при предварительном раскислении стали сначала ферросилицием, затем ферромарганцем; лучшие результаты достигнуты при предварительном раскислении стали сначала

Таблица 5
Влияние предварительного раскисления на содержание неметаллических включений и кислорода в стали

| Вариант предварительного раскисления | № плавки | Содержание кислорода перед предварительным раскислением, ‰ | Содержание в стали, ‰ | |
|--------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|
| | | | неметаллических включений | кислорода |
| I | 9 | 0,025 | 0,0254 | 0,0118 |
| | 27 | 0,021 | 0,0286 | 0,0127 |
| | 28 | 0,024 | 0,0272 | 0,0135 |
| | 39 | 0,024 | 0,0292 | 0,0117 |
| II | 36 | 0,024 | 0,0217 | 0,0087 |
| | 37 | 0,023 | 0,0179 | 0,0079 |
| | 38 | 0,024 | 0,0180 | 0,0066 |
| | 14 | 0,019 | 0,0173 | 0,0079 |
| III | 3 | 0,018 | 0,0170 | 0,0057 |
| | 4 | 0,026 | 0,0160 | — |
| | 12 | 0,022 | 0,0194 | 0,0082 |
| | 25 | 0,021 | 0,0190 | 0,0083 |
| IV | 6 | 0,020 | 0,0157 | 0,0086 |
| | 7 | 0,020 | 0,0174 | 0,0052 |
| | 21 | 0,023 | 0,0200 | 0,0072 |
| | 23 | 0,023 | 0,0203 | 0,0105 |
| V | 16 | 0,018 | 0,0160 | 0,0057 |
| | 21 | 0,023 | 0,0160 | 0,0054 |
| | 30 | 0,021 | 0,0118 | 0,0038 |
| | 31 | 0,023 | 0,0137 | 0,0055 |
| VI | 17 | 0,022 | 0,0151 | 0,0050 |
| | 18 | 0,019 | 0,0165 | 0,0063 |
| | 19 | 0,026 | 0,0163 | 0,0074 |
| | 35 | 0,025 | 0,0110 | 0,0037 |

ферромарганцем, затем ферросилицием или силикомарганцем с отношением в сплаве Mn : Si, равным 3,5 и 4,5. Оптимальным следует признать предварительное раскисление силикомарганцем с отношением в сплаве Mn : Si, равным 6 и 7.

В стали всех исследованных плавов после ее окончательного раскисления ферросилицием и алюминием неметаллические включения представлены частицами глинозема, но содержание кислорода резко меняется в зависимости от варианта раскисления. Частицы по составу и по распределению их в стали одинаковы, но содержание кислорода находится в прямой зависимости от предварительного раскисления стали.

Характер образующихся частиц продуктов реакций предварительного раскисления и их изменение при выдержке жидкой стали в печи оказали решающее влияние на содержание кислорода (включений глинозема) в готовой стали.

При выплавке стали в высокочастотной печи были отобраны пробы металла в момент введения первой порции ферросплава для раскисления и затем через каждые две минуты вплоть до окончательного раскисления стали ферросилицием и алюминием. Пробы отбирали в кварцевые трубки. Из этих проб путем анодного их растворения были выделены включения.

При предварительном раскислении ферросилицием, затем ферромарганцем в момент введения доменного ферросилиция так, как показано на рис. 30, а, образуются насыщенные кремнеземом высокодисперсные частицы и наряду с ними в меньшем количестве более крупные частицы силикатов железа. Последние, очевидно, с достаточно высокой скоростью удаляются из металла, так как в пробе, отобранной через две минуты, в момент введения в металл ферромарганца, отсутствуют крупные частицы, а высокодисперсные практически остаются без изменения (рис. 30, б). Только в результате последующей двухминутной выдержки жидкой стали выявляются крупные частицы (рис. 30, в), число которых с удлинением выдержки увеличивается. Можно предполагать, что при выдержке жидкой стали после введения в нее ферромарганца образуются растворы закиси железа и закиси марганца, которые оплаковывают образовавшиеся ранее частицы силикатов, создавая оболочку вокруг последних.

При предварительном раскислении сначала ферромарганцем, затем ферросилицием при введении ферромарганца образуются неправильной формы среднего размера частицы растворов закиси железа и закиси марганца и мелкие окрашенные глобулы силикатов марганца (рис. 31, а). При последующем (через две минуты) введении ферросилиция образуются высокодисперсные частицы силикатов с высоким содержанием

кремнезема и одновременно с этим крупные частицы легкоплавких силикатов железа и марганца (рис. 31,б).

В результате выдержки жидкой стали после введения в нее ферросилиция частицы укрупняются, сильно уменьшается число высокодисперсных частиц (как это показано на рис. 31,а, на котором представлены частицы выключений, выделенных из пробы стали, отобранной спустя четыре минуты после введения ферросилиция). Очевидно, с течением времени растворы закиси железа и закиси марганца взаимодействуют с кремнеземом и силикатами марганца, образовавшимися в момент введения ферросилиция, благодаря чему снижается температура плавления частиц — создаются условия, благоприятствующие укрупнению частиц. Несмотря на это в стали вплоть до ее окончательного раскисления алюминием остаются мелкие глобулярные частицы.

Существенное различие в процессе образования частиц, взвешенных в жидкой стали, можно наблюдать при ее предварительном раскислении силикомарганцем с отношением в сплаве марганца к кремнию, равным 3,5 и 4,5. В момент введения силикомарганца, как показано на рис. 32,а наряду с высокодисперсными частицами образуются крупные глобулы легкоплавких силикатов. Последующая выдержка жидкой стали обеспечивает возможность очищения стали от взвешенных в ней частиц, но соотношение между мелкими и крупными частицами остается без изменения вплоть до окончательного раскисления стали алюминием (рис. 32,б).

При предварительном раскислении стали силикомарганцем с отношением в сплаве марганца к кремнию, равным 6 и 7, уже в момент введения сплава в значительном количестве образуются глобулы среднего размера и кроме этого крупные частицы силикатов (рис. 33,а), которые при последующей выдержке жидкой стали укрупняются за счет исчезновения мелких глобул: частицы выключений, представленные на рис. 33,б, обнаружены в пробе, отобранной через четыре минуты после введения в сталь силикомарганца.

В табл. 6 приведен состав частиц выключений, выделенных из проб стали, отобранных перед ее окончательным раскиснением алюминием.

Как следует из данных табл. 6, при предварительном раскиснении сначала ферросилицием, затем ферромарганцем к моменту введения в сталь алюминия в ней взвешены частицы силикатов с довольно высоким содержанием в них кремнезема и достаточно высоким содержанием закиси железа.

По составу частицы силикатов, обнаруженных в пробах стали, предварительно раскисленной ферромарганцем, затем ферросилицием или различного состава силикомарганцем,

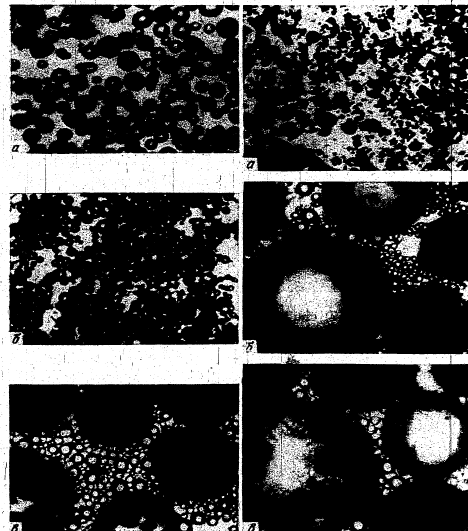


Рис. 30. Изменение частиц выключений в стали, раскисленной ферросилицием, затем ферромарганцем ($\times 450$) [43]

Рис. 31. Изменение частиц выключений в стали, раскисленной ферромарганцем, затем ферросилицием ($\times 450$) [43]

Таблица 6

Состав частиц силикатных включений, выделенных из проб стали, отобранных перед ее окончательным раскислением алюминием, в %

| Вариант предварительного раскиснения | Состав силиката | | |
|--------------------------------------|------------------|-------|-------|
| | SiO ₂ | FeO | MnO |
| I | 54,16 | 16,76 | 29,08 |
| II | 37,20 | 7,55 | 55,25 |
| III | 33,73 | 8,54 | 57,73 |
| IV | 34,74 | 6,66 | 58,60 |
| V | 31,50 | 4,65 | 63,85 |
| VI | 33,10 | 5,75 | 62,15 |

одинаковы. На этом основании можно было бы прийти к выводу, что варианты предварительного раскиснения равноценны. Существенное различие между этими вариантами предварительного раскиснения состоит в том, что при дрословании и жидкую сталь силикомарганца с высоким отношением в нем марганца к кремнию (6 или 7) сразу образуются крупные глобулы легкоплавких силикатов, которые с большой скоростью удаляются из стали; таким образом и обеспечивается более низкое содержание кислорода в стали к моменту введения в нее алюминия.

Состав силикатных частиц одинаков не зависимо от того, раскислена ли предварительно сталь ферромарганцем, а затем ферросилицием или силикомарганцем, но содержание силикатных частиц в стали перед ее окончательным раскислением значительно ниже в случае использования для предварительного раскиснения силикомарганца с повышенным отношением в этом сплаве марганца к кремнию. Это обуславливает и более низкое содержание неметаллических включений или кислорода в готовой стали, предварительно раскисленной силикомарганцем.

Попутно с изучением процесса образования и укрупнения частиц продуктов реакций предварительного раскиснения было отчетливо выявлено гетерогенное строение этих частиц: установлено наличие в них так называемых ядра и ободочки; химический состав которых приведен в табл. 7.

Как следует из данных табл. 7, степень неоднородности химического состава частиц обусловлена режимом предварительного раскиснения стали. В качестве предварительных можно

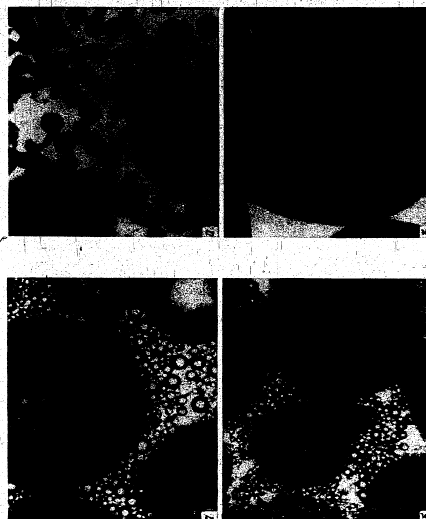


Рис. 33. Изменение частиц включений в стали, раскисненной силикомарганцем (отношение Mn:Si = 6, X 150)

Рис. 32. Изменение частиц включений в стали, раскисненной ферромарганцем, а затем ферросилицием (отношение Mn:Si = 3,5, X 150); а — проба взята в момент введения силика; б — проба взята через 10 мин после

Таблица 7

Химический состав частиц неметаллических включений, выделенных из проб, отобранных перед окончательным раскислением стали алюминием, в %

| Вариант предварительного раскисления | Состав ядра | | | Состав оболочки | | |
|--------------------------------------|------------------|------|------|-----------------|-------|------------------|
| | SiO ₂ | FeO | MnO | FeO | MnO | SiO ₂ |
| I | 59,7 | 19,0 | 21,4 | 12,0 | 45,0 | 43,0 |
| II | 39,4 | 8,0 | 52,1 | Следы | 100,0 | Следы |
| III | 35,6 | 7,8 | 54,0 | 15,0 | 85,0 | " |
| IV | 34,8 | 6,8 | 58,4 | Следы | 100,0 | " |
| V | 34,5 | 5,1 | 60,0 | " | 100,0 | " |
| VI | 36,3 | 5,2 | 58,0 | " | 100,0 | " |

высказать следующие предположения о механизме образования этих гетерогенных частиц.

Первое: на поверхности раздела образовавшихся жидких или твердых частиц силикатов с относительно высоким содержанием кремнезема в жидкой стали концентрируются в поверхностно активные марганец или закись марганца и, в конечном счете, закись марганца образует оболочку вокруг ранее возникшей силикатной частицы. С течением времени за счет взаимодействия между ядром и оболочкой и адсорбции новых частиц, очевидно, изменится состав и оболочки и ядра и, тем не менее, эти укрупненные частицы, как правило, остаются гетерогенными вплоть до окончательного раскисления стали.

Второе: при выдержке стали после ее предварительного раскисления возможно изменение температуры и состава введенных в стали частиц; эти изменения могут привести к раскислению в жидких силикатных частицах. В результате расслоения на поверхности частиц может появиться слой, обогащенный закисью марганца, — оболочка.

Более вероятным является первый из упомянутых вариантов механизма образования взвешенных в стали гетерогенных окисных частиц. Основанием для этого утверждения является дополнительное изучение частиц неметаллических включений, обнаруженных в пробах стали, отобранных в процессе плавки в 130-тонных мартеновских печах с основной футеровкой.

На рис. 34,а приведены частицы включений, выделенных при анодном растворении проб, отобранных из жидкой стали перед раскислением ее силикомарганцем. Включения представ

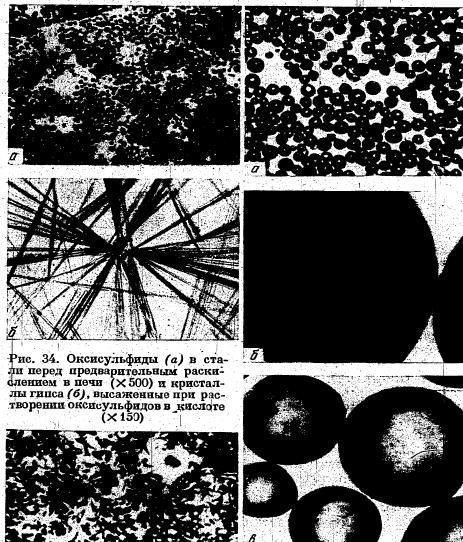


Рис. 34. Оксисульфиды (а) в стали перед предварительным раскислением в печи ($\times 500$) и кристаллы гвюса (б), высаянные при растворении оксисульфидов в кислом ($\times 150$)

Рис. 35. Сульфиды в жидкой стали через две минуты после раскисления в печи силикомарганцем ($\times 500$)

Рис. 36. Глобулярные включения силикатов кальция, марганца и железа различных размеров ($\times 150$)

лены мелкодисперсными частицами оксисульфидов железа и марганца, содержащими до 10% марганца и 90% железа.

Наличие серы в этих частицах установлено по выделению сероводорода, обнаруживаемого при растворении их в 10% соляной кислоте и путем окисления серы до SO_4^{2-} и осаждения из раствора этого аниона катионами кальция, в результате чего получали, как показано на рис. 34, 6, кристаллы гипса.

Включения, выделенные из проб стали, отобранных через две минуты после введения в печь силикомарганца и перед выпуском стали из печи (через 15—20 мин. после присадки силикомарганца), практически одинаковы.

Эти включения представляют:

а) высокодисперсными частицами сульфидов (рис. 35), содержащими свыше 50% железа и от 0,1 до 1% марганца, т. е. частицами сульфидов железа с незначительным содержанием в них сульфида марганца;

Рис. 37. Частицы сульфидов ($\times 150$)

б) различных размеров глобулярными частицами силикатов кальция, марганца и железа (рис. 36, а, б, в).

В пробах стали, отобранных из струи (из-под ковша) обнаружены частицы:

а) сульфидов железа и марганца с одинаковым содержанием в них железа и марганца. Очевидно, за счет снижения температуры стали на желобе при выпуске и выдержке в ковше (20 мин.) были созданы благоприятные условия для перераспределения серы между железом и марганцем, в результате чего значительно повысилась доля сульфида марганца. Частицы этих включений приведены на рис. 37;

б) разного размера сложных силикатов кальция, марганца, железа, алюминия (рис. 38, а, б);

в) мелкодисперсных кристаллов свободного корунда (рис. 38, в).

Кроме того, обнаружены, как показано на рис. 39, а, гетерогенные глобулы, состоящие из отдельных частиц, сфемтированных силикатным стеклом. После раздробления этих гетерогенных глобул (рис. 39, б) в силикатном стекле обнаружены розетки глинозема, анизотропность которых отчетливо обнаруживается при их изучении в поляризованном свете в скрещенных николях (рис. 39, в).

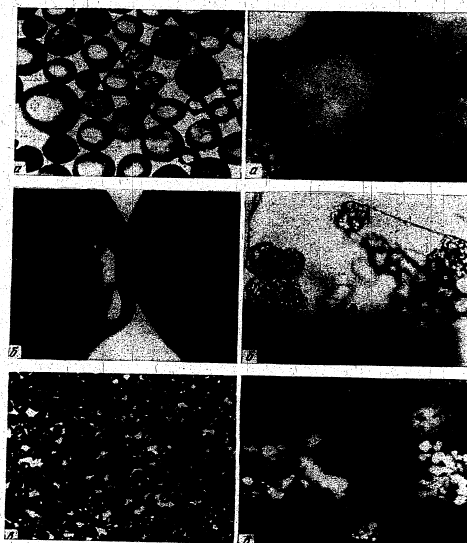


Рис. 38. Мелкие (а) и крупные (б) включения силикатов и силикатного стекла; мелкодисперсные кристаллы (в) свободного корунда ($\times 150$)

Рис. 39. Частицы корунда и силикатного стекла: а — гетерогенные частицы из корунда и силикатного стекла ($\times 150$); б — корундовые розетки и их снопления в силикатном стекле ($\times 250$); в — те же включения в поляризованном свете ($\times 250$)



Рис. 40. Включения в готовой стали (X 150):

а — до обработки; после 3-минутной выдержки в 10% HCl; б — кристаллы гипса, освещенные из включений готовой стали микронисталлооскопическим методом

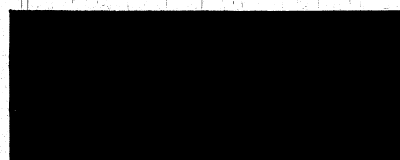
В готовой стали неметаллические включения представлены:

а) в незначительном количестве мелкодисперсными, прозрачными, бесцветными, трудно обнаруживаемыми на рис. 40, б неправильной формы частицами корунда;

б) в основной массе (рис. 40, а) сильно вытянутыми иглами, которые в проходящем свете имеют зеленоватую, золотистую окраску.

Частицы гетерогенны. После воздействия на них в течение двух-трех минут 10% раствором соляной кислоты, они, как показано на рис. 40, в, превращаются в бесцветные и прозрачные частицы, но сохраняют первоначальную форму. В растворе 10% соляной кислоты после обработки этих частиц обнаружено 90% марганца, от 0,1 до 1,0% железа и столько же алюминия. В составе обесцвеченных частиц преобладают кремнезем, закись марганца и глинозем. В этом же растворе, как показано на рис. 40, в, обнаружена сера. В незначительных количествах присутствуют закись железа и окись кальция.

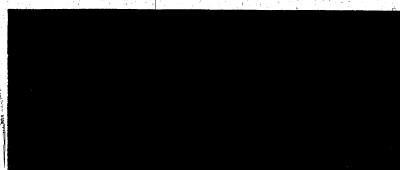
Изложенное выше свидетельствует о том, что силикатные частицы окружены пленкой сульфида марганца, образование и наличие которой можно объяснить одним из двух вариантов механизма возникновения гетерогенных частиц, о которых было упомянуто.



а



б



в

Рис. 41. Сульфиды в железе и стали (X 800):

а — сульфид марганца в готовой стали; б — окрашенные частицы сульфида марганца в эвтектическом железе; в — сульфид железа на шпиге после теплого травления

Следовательно, и в готовой стали, выплавленной в крупных мартеновских печах, частицы включений состоят из ядра и оболочки. Ядро — силикатное стекло, а оболочка — сульфид марганца.

Преобразование сульфида марганца в готовой стали подтверждено и результатами металлографического изучения включений. При исследовании было применено тепловое травление шлифа, который выдерживали при 300–350° в течение 5–7 минут, до появления золотисто-коричневой окраски на его поверхности.

Было установлено, что вытянутые включения в готовой стали приобретают бледнооливковую окраску (рис. 41, а).

Подобное окрашивание частиц сульфида марганца, как показано на рис. 41, б, наблюдали и при тепловом травлении электролитического железа, содержащего 0,5% серы и 1% марганца. При изготовлении этого образца металлическую навеску плавил в атмосфере водорода, нагревали до 1600°, затем охлаждали до 1200° и выдерживали при этой температуре 30 минут, после чего охлаждали слиток вместе с тиглем.

В отличие от сульфида марганца сульфид железа в результате теплового травления окрашивается в синий цвет (рис. 41, в). Оптимальное значение отношения марганца к кремнию, при котором может быть обеспечено получение жидких марганцевых силикатов в результате совместного раскисления стали упомянутыми элементами, может быть определено на основе использования термодинамических функций соответствующих реакций раскисления и учета кинетики процесса раскисления [38].

На рис. 42 представлено положение областей твердых и жидких продуктов реакций раскисления стали кремнием и марганцем при 1600° в зависимости от значения $[\%Mn] : [\%Si]$ в слитке, использованном для раскисления, и от остаточного содержания в стали кремния $[\%Si]$.

Область силикатов марганца, насыщенных кремнеземом, отделена от области твердого кремнезема пограничной линией 1, область жидких силикатов марганца от твердых растворов

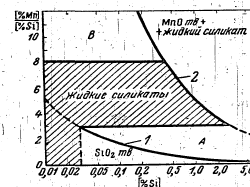


Рис. 42. Области твердых и жидких продуктов раскисления марганцем и кремнием при 1600° [38]

на основе закиси марганца — линией 2. Кроме того, в нижней левой части диаграммы представлена область жидких силикатов железа, которые образуются при наличии в металле до 0,03% кремния.

Область жидких силикатов разделена на три части двумя прямыми линиями, параллельными оси абсцисс. Это деление произведено с учетом кинетики процесса раскисления. Если в жидкую сталь введен такой комплексный раскислитель, как силикомарганец, то с кислородом, растворенным в металле, будут реагировать количества марганца и кремния, прямо пропорциональные содержанию этих элементов в силикомарганце. В этом случае при 1600° могут образоваться жидкие силикаты марганца, если отношение марганца к кремнию в сплаве находится в пределах от 3 до 8. Использование для раскисления сплавов с более высоким или более низким содержанием марганца при той же температуре приводит к образованию продуктов реакции в твердом состоянии, которые вследствие малых скоростей диффузии в них, не следуя равновесию с изменением состава сплава, останутся в твердом состоянии.

В области А при 1600° при условии достижения равновесия продукты реакции раскисления должны быть в жидком состоянии. Если же принять во внимание значение отношения $[\%Mn] : [\%Si]$ в сплаве-раскислителе, то при значении отношения менее трех в результате раскисления будут получены продукты реакции в жидко-твердом состоянии; в первую очередь за счет окисления кремния будут образовываться твердые частицы кремнезема и лишь затем, по мере увеличения отношения $[\%Mn] : [\%Si]$, жидкие силикаты. В области А, таким образом, образуются гетерогенные частицы продуктов реакций раскисления.

Аналогично этому в области В в первую очередь будут образовываться частицы твердой закиси марганца и лишь после снижения значения отношения $[\%Mn] : [\%Si]$ жидкие частицы силикатов марганца.

Концентрация растворенного в жидкой стали кислорода и характер взвешенных в ней нерастворимых частиц оказывают существенное влияние на физические характеристики жидкой стали и на процесс сталеварения. Более того, некоторые характеристики жидкой стали почти прямо связаны со свойствами готовой стали.

В качестве примера можно указать хотя бы на установленную связь между поверхностным натяжением растворов железа и марганца и содержанием в этих растворах третьего компонента — кислорода, или, быть может, более точно — наличием растворов закиси железа и закиси марганца [44].

Как представлено на рис. 43, поверхностное натяжение растворов железа и марганца колеблется в широких пределах в зависимости от концентрации марганца. Но можно утверждать также наличие зависимости между поверхностным натяжением этих растворов и содержанием в них кислорода.

В свое время было выявлено влияние раскисления на жидкотекучесть стали и сделана попытка установить связь между жидкотекучестью и свойствами готовой стали [45].

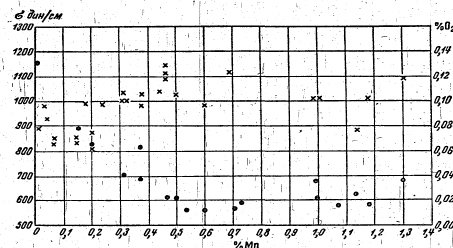


Рис. 43. Поверхностное натяжение железо-марганцевых расплавов [44]: кресты — поверхностное натяжение; точки — содержание кислорода

При определении жидкотекучести U-образной пробой при выплавке стали в мартеновской печи было установлено, что жидкотекучесть зависит от состава используемых для раскисления сплавов и от порядка введения их в сталь. Была выявлена и связь между жидкотекучестью стали и наличием в ней таких пороков, как расслои и шиферный излом.

Более низкая жидкотекучесть — от 150 до 50 мм — была обнаружена при раскислении стали сначала ферросилицием, а затем ферромарганцем. Жидкотекучесть сталей, раскисленной силикомарганцем, была в пределах от 180 до 100 мм.

Во всех исследованных плавках жидкотекучесть понижалась после введения феррохрома, но и в этом случае абсолютные значения жидкотекучести сталей, раскисленной силикомарганцем, были выше, чем сталей, раскисленной ферросилицием и ферромарганцем.

Расслой и шиферный излом были обнаружены в стали, жидкотекучесть которой была в пределах от 115 до 50 мм. В стали с более высокой жидкотекучестью эти пороки отсутствуют.

Можно признать, что снижение жидкотекучести в известной мере связано с повышением вязкости стали. Если это так, то снижение жидкотекучести вызывает замедление очищения стали от нерастворимых в ней частиц. Повышение вязкости стали затрудняет коалесценцию частиц и их укрупнение.

Таким образом, если в результате раскисления повышается жидкотекучесть стали, то создаются благоприятные условия для очищения стали от продуктов реакции раскисления, т. е. в большей степени обеспечено получение стали с низким содержанием кислорода (окисных неметаллических включений).

Степень загрязнения готовой стали неметаллическими включениями, разумеется, зависит и от конечного раскисления стали. В случае применения для конечного раскисления стали алюминия окисные частицы, обнаруживаемые затем в стали, не всегда являются частицами глинозема. При конечном раскислении алюминием состав образующихся окисных частиц зависит от концентрации растворенного в стали кислорода, наличия в ней взвешенных частиц и их состава и количества введенного алюминия. При соответствующем соотношении между концентрацией растворенного в стали кислорода и алюминия и содержанием в составе нерастворенных в стали окисных частиц в результате конечного раскисления возможно образование силикатов сложного состава с довольно низкой температурой плавления.

Использование элементов с высокой раскислительной способностью, но входящих в состав комплексных сплавов, используемых для конечного раскисления (силикокальций, алюминий—марганец—кремний (AMS), кремний—марганец—кальций (КМК) и др.), при надлежащем составе этих комплексных раскислителей обеспечивает получение раскисленной стали с низким содержанием в ней неметаллических включений.

С. Н. Голубев [46] исследовал влияние окончательного раскисления стали ферросилицием и алюминием и комплексным раскислителем AMS. Одновременно с этим была поставлена задача выявить влияние метода производства AMS на результаты раскисления стали.

Комплексный раскислитель был выплавлен в однофазной ферросплавной шахтной печи из марганцевой руды, боксита, кварцита, железной стружки и древесного угля; получен внепечным способом из марганцевой руды, кварцита, железной окалины, каппеовой слитки и алюминия; сделан методом сплавления в высокочастотной печи из углеродистого ферромарганца,

45% ферросилиция, кускового алюминия и железной высечки. Кроме этого, использовали AMS, полученный в заводских условиях путем сплавления в дуговой печи. Химический состав AMS, использованного для раскисления стали, приведен в табл. 8.

Таблица 8

Химический состав AMS, использованного для окончательного раскисления стали

| Метод получения сплава | № плавки | Содержание, % | | | | | |
|-----------------------------------|----------|---------------|-------|-------|------|------|-------|
| | | C | Mn | Si | Al | P | S |
| Выплавка в шахтной печи | 1 | — | 26,75 | 12,61 | 5,35 | — | — |
| | 2 | 3,58 | 25,75 | 12,80 | 5,51 | 0,42 | 0,013 |
| | 3 | — | 25,19 | 13,23 | 5,72 | — | — |
| Внепечной | 1 | 0,21 | 22,24 | 15,45 | 5,40 | 0,28 | 0,019 |
| Сплавление в высокочастотной печи | 1 | 1,77 | 23,29 | 19,11 | 5,67 | 0,25 | 0,015 |
| | 2 | 1,86 | 27,56 | 12,73 | 5,82 | 0,24 | 0,014 |
| Сплавление в дуговой печи | 1 | — | 11,19 | 19,82 | 4,28 | — | — |

Исследуемая сталь была выплавлена в индукционной высокочастотной печи емкостью 10 кг с магнетитовым тиглем. Во всех плавках AMS вводили из расчета 600 г алюминия на тонну стали. Одна плавка была раскислена ферромарганцем, ферросилицием и алюминием. После введения в сталь AMS ванну выдерживали без тока в течение двух минут.

Химический состав стали, раскисленной различными сортами AMS, приведен в табл. 9.

С целью выявления влияния раскисления на механические свойства стали была определена ее ударная вязкость на поперечных и продольных образцах, с загибом типа Менаже на копре ГЗИИ мощностью 30 ккал. Результаты определения приведены в табл. 10.

Как следует из приведенных в табл. 10 данных, пониженной ударной вязкостью характеризуется сталь, раскисленная AMS, полученным путем сплавления в дуговой печи (вариант I).

Таблица 9

Химический состав стали

| Вариант раскисления | № плавки | Температура стали перед выпуском из печи, °C | Содержание, % | | | | | Содержание кислорода в стали перед раскислением, % |
|------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------|---------------|------|------|-------|-------|----------------------------------------------------|
| | | | C | Mn | Si | P | S | |
| I. AMS изготовлен путем сплавления в дуговой печи; Mn:Si:Al = 3:5:1 | 1 | 1630 | 0,29 | 0,56 | 0,11 | 0,016 | 0,026 | — |
| | 2 | 1635 | 0,29 | 0,74 | 0,10 | 0,017 | 0,016 | — |
| | 3 | 1600 | 0,27 | 0,69 | 0,09 | 0,016 | 0,013 | — |
| II. AMS получен сплавлением в индукционной печи; Mn:Si:Al = 4:3:1 | 4 | 1620 | 0,21 | 0,61 | 0,16 | 0,020 | 0,023 | 0,0225 |
| | 5 | 1630 | 0,26 | 0,69 | 0,18 | 0,017 | 0,021 | 0,0276 |
| | 6 | 1635 | 0,24 | 0,67 | 0,17 | 0,017 | 0,016 | 0,0290 |
| III. AMS получен выпечным методом; Mn:Si:Al = 4:3:1 | 7 | 1615 | 0,18 | 0,35 | 0,16 | 0,018 | 0,020 | 0,0183 |
| | 8 | 1680 | 0,20 | 0,50 | 0,11 | 0,019 | 0,019 | 0,0300 |
| | 9 | 1675 | 0,21 | 0,56 | 0,10 | 0,021 | 0,016 | 0,0342 |
| IV. AMS выплавлен в шахтной печи; Mn:Si:Al = 4:2:1 | 10 | 1655 | 0,22 | 0,59 | 0,11 | 0,018 | 0,018 | 0,0289 |
| | 11 | 1700 | 0,23 | 0,57 | 0,17 | 0,020 | 0,022 | 0,0361 |
| | 12 | 1690 | 0,21 | 0,51 | 0,15 | 0,020 | 0,023 | 0,0283 |
| V. AMS получен сплавлением в индукционной печи; Mn:Si:Al = 4:2:1 | 13 | 1640 | 0,22 | 0,62 | 0,16 | 0,022 | 0,017 | 0,0219 |
| | 15 | 1620 | 0,22 | 0,70 | 0,18 | 0,023 | 0,023 | 0,0302 |
| | 16 | 1660 | 0,22 | 0,65 | 0,16 | 0,023 | 0,018 | 0,0302 |
| VI. Раздельное раскисление ферромарганцем, ферросилицием и алюминием | 14 | 1650 | 0,22 | 0,46 | 0,15 | 0,018 | 0,021 | 0,0291 |

Таблица 10

Ударная вязкость стали, в кг/см²

| Вариант раскисления | № плавки | Образцы | |
|---------------------|----------|------------|------------|
| | | продольные | поперечные |
| I | 1 | 10,91 | 11,52 |
| | 2 | 15,79 | 15,54 |
| | 3 | 13,32 | 13,30 |
| II | 4 | 18,10 | 17,72 |
| | 5 | 18,23 | 17,42 |
| | 6 | 13,53 | 17,32 |
| | 7 | 21,02 | 21,78 |
| III | 8 | 18,55 | 18,90 |
| | 9 | 19,67 | 19,30 |
| | 10 | 18,07 | 18,59 |
| IV | 11 | 14,09 | 13,38 |
| | 12 | 16,85 | 15,21 |
| | 13 | 16,83 | 17,48 |
| V | 15 | 19,87 | 18,89 |
| | 16 | 19,56 | 19,41 |
| VI | 14 | 17,60 | 15,63 |

и раскисленная раздельно ферромарганцем, ферросилицием и алюминием (вариант VI).

При оценке влияния метода раскисления на ударную вязкость стали было учтено и влияние размера зерна. Размер зерна был определен в стали, закаленной с 880—900° в воде. Сталь всех плавок, за исключением № 11, 12 и 13, характеризуется однородным размером зерна (№ 7 и 8), т. е. сталь мелкозернистая. Сталь плавок № 11, 12 и 13 более крупнозернистая, размер зерна неоднородный (№ 2—6, 4—7 и 4—8); этим можно объяснить пониженную ударную вязкость стали этих плавок, раскисленных AMS, выплавленных в шахтной печи.

Для оценки степени загрязнения стали неметаллическими включениями они были выделены в результате анодного

Таблица 11

| Вариант плавки | № плавки | Содержание неметалличе- ских включе- ний | По выделению | | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O< |
|-------------------|----------|---------------------------------------------------|--------------|--|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------|
|-------------------|----------|---------------------------------------------------|--------------|--|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|--------------------|

показывают, что включения представлены шпинелью с весьма высоким содержанием в ней глинозема и силикатами, также богатыми глиноземом.

Результаты только что изложенного исследования опровергают часто высказываемые утверждения о том, что применение такого комплексного раскислителя, как AMS, не достигает цели, так как при этом основную роль раскислителя выполняет алюминий и что другие элементы-раскислители почти не принимают участия в раскислении. Это не так. При использовании AMS, конечно, образуются частицы шпинели с высоким содержанием в последней окиси алюминия, но кроме этого, в значительном количестве образуются и частицы силикатов с температурой плавления более низкой, чем температура плавления шпинели, а тем более глинозема.

Таблица 12
Влияние раскисления на жидкотекучесть стали, форму и содержание неметаллических включений в стали

| Сталь раскислена | Жидкотекучесть | | Характеристика частиц неметаллических включений | Содержание неметаллических включений, % |
|-------------------------------------|----------------|-----|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| | °C | мм | | |
| Ферросилицием, затем ферромарганцем | 1600 | 112 | Среднего размера. Много остроугольных частиц | 0,0863—0,0827 |
| | 1600 | 110 | | |
| | 1750 | 110 | | |
| | 1750 | 116 | | |
| | 1800 | 130 | | |
| Ферромарганцем, затем ферросилицием | 1480 | 0 | В основном крупные, круглые | 0,0428—0,0516 |
| | 1520 | 50 | | |
| | 1600 | 97 | | |
| | 1700 | 200 | | |
| | 1800 | 475 | | |
| КМК | 1520 | 0 | Крупные, глобулированные | 0,0170—0,0130 |
| | 1520 | 115 | | |
| | 1520 | 150 | | |
| Алюминием | 1500 | 0 | Остроугольные. Расположены беспорядочно. Наблюдаются скопления частиц | 0,0470 |
| | 1500 | 50 | | |
| | 1600 | 128 | | |
| | 1600 | 140 | | |

Последнее обстоятельство благоприятствует очищению жидкой стали от продуктов реакций раскисления.

Влияние состава сплавов, применяемых для раскисления стали, порядка их введения в металлы и температуры стали в момент ее раскисления на жидкотекучесть стали на форму частиц и неметаллических включений и их содержание в углеродистой стали было изучено под руководством А. Ф. Филиппова [19]. Для определения жидкотекучести использовали U-образную пробу. Температуру жидкой стали измеряли термометром погружения. В качестве раскислителей использовали 75% ферросилиций, ферромарганец, КМК (13% Mn, 69,9% Si и 15,50% Ca) и алюминий.

Результаты этих определений приведены в табл. 12.

Как видно, наиболее высокое содержание неметаллических включений обнаружено в стали, раскисленной ферросилицием, затем ферромарганцем, и наиболее низкое, — раскисленной КМК. Жидкотекучесть стали в пределах группы плавок отдельных вариантов раскисления, конечно, зависит от температуры, но сталь, раскисленная КМК, даже при относительно низкой температуре обладает довольно высокой жидкотекучестью.

Форма частиц неметаллических включений, которая обусловлена температурой плавления образующихся при раскислении окисных соединений, оказывает влияние на жидкотекучесть стали и в конечном счете на степень загрязнения стали неметаллическими включениями.

Благоприятное влияние применения комплексных раскислителей на результаты как предварительного, так и окончательного раскисления требует расширения исследований с целью установления в первую очередь оптимального состава комплексных раскислителей и методов их производства.

Необходимость расширения применения комплексных раскислителей была признана еще в 1933 г. на Первом Всесоюзном съезде по качественным сталям, но следует признать, что ныне объем производства комплексных раскислителей далеко не соответствует возросшему производству стали в стране. Ненормальным следует признать положение, при котором производство таких комплексных раскислителей, как AMS и КМК, до сих пор не организовано на ферросплавных заводах.

Заключение

Получение стали с низким содержанием кислорода зависит не только от раскислительной способности элементов-раскислителей, но и от того, насколько полно очищена жидкая сталь от частиц продуктов реакций раскисления.

Увеличение размера этих частиц оказывает при прочих равных условиях решающее влияние на повышение скорости удаления частиц из жидкой стали. Жидкие частицы укрупняются путем коалесценции значительно быстрее, чем частицы, находящиеся в жидкой стали в твердом состоянии.

Если учесть, что окислы элементов-раскислителей, обладающих высокой раскислительной способностью, характеризуются высокой температурой плавления, то порядок введения раскислителей и использование комплексных раскислителей для предварительного раскисления стали имеют решающее влияние в отношении получения стали с минимальным содержанием кислорода или окисных неметаллических включений.

Благоприятное влияние оказывает применение комплексных раскислителей и для окончательного раскисления стали. В состав подобных комплексных раскислителей входят элементы с высокой раскислительной способностью.

Внимание исследователей должно быть привлечено к изучению процессов образования в жидкой стали частиц продуктов реакций раскисления и их взаимодействия с другими составляющими стали.

Глава V

ПОВТОРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТАЛИ

Содержание растворенного в жидкой стали кислорода и наличие в ней нерастворимых оксидов и окисульфидов определяются раскислительной способностью элементов-раскислителей, средством последних к сере и условиями, обеспечивающими коалесценцию частиц продуктов реакций раскисления и их удаление из жидкой стали.

Концентрация растворенного кислорода и содержание неметаллических включений в готовой стали зависят от степени раскисления жидкой стали, но они отнюдь не равновелики с ней вследствие изменения состава стали в процессе ее затвердевания и под влиянием внешнего воздействия.

Изменение концентрации растворенного в стали кислорода в процессе ее выпуска, разливки и затвердевания неизбежно за счет смещения равновесия реакций раскисления при понижении температуры. Реакции взаимодействия между растворенным кислородом и элементами-раскислителями экзотермичны. Если после введения раскислителя в жидкий металл, при последующей выдержке в печи, было достигнуто равновесие соответствующих реакций раскисления, то затем, начиная с выпуска стали из печи и до окончания затвердевания стали, температура последней, естественно, понижается, а это понижение благоприятствует образованию оксидов элементов раскислителей. Можно сказать, что после выпуска из печи наблюдается так называемое самораскисление стали или снижение концентрации растворенного в ней кислорода без дополнительного введения в жидкую сталь раскислителей.

Степень развития процесса самораскисления стали зависит от влияния температуры на раскислительную способность элементов, растворенных в стали, и от скорости затвердевания стали, т. е. от того, обеспечено ли время, потребное для

осуществления реакций между кислородом и элементом-раскислителем.

Следовательно, если невозможно вследствие понижения температуры устранить самораскисление стали, то нельзя и рассчитывать на получение стали, свободной от неметаллических включений, так как условия для удаления, особенно из застывающей в изложнице стали, частиц продуктов реакций раскисления крайне неблагоприятны: во-первых, понижение температуры вызывает повышение вязкости стали, во-вторых, пребывание стали в жидком состоянии кратковременно.

Коалесценция частиц, образующихся при самораскислении, затруднена, и поэтому вполне возможно, что эти окисные частицы, оставшиеся в стали, не влияют на степень загрязнения стали неметаллическими включениями, если загрязнение определяют металлографическим методом при относительно невысоких увеличениях. Тем не менее эти мельчайшие частицы загрязняют сталь и, несомненно, оказывают влияние на ее свойства.

Естественно, самораскисление изменяет лишь состояние, в котором кислород находится в стали, — за счет образования нерастворимых окислов элементов-раскислителей снижается концентрация растворенного кислорода, и только. Но если эти окислы даже полностью остаются в стали, то общее содержание кислорода остается неизменным. Или, если допустить возможность удаления части образующихся окислов из стали, то самораскисление может вызвать лишь снижение, но отнюдь не повышение общего содержания кислорода.

В результате наблюдений, хотя еще немногочисленных, установлено, что содержание кислорода в стали, хорошо раскисленной в печи, во время ее выпуска и разливки, как правило, повышается. Это повышение содержания кислорода в раскисленной стали после ее выпуска из печи можно отнести за счет так называемого повторного окисления.

Установление причин и источников «повторного окисления» является одной из важнейших задач современной металлургии качественных сталей. Повторное окисление, степень которого можно определить значением повышения общего содержания кислорода в стали, может быть следствием окисления составляющих сталей кислородом воздуха, загрязнения стали частицами шлака и огнеупорных материалов футеровки, желоба, ковша и других сталеразливочных устройств. Изыскание эффективных средств борьбы против повторного окисления возможно после установления его источников.

Насколько велико значение повторного окисления? В табл. 13 приведены данные об изменении содержания кислорода в жидком металле в восстановительный период плавки

Таблица 13

Изменение содержания кислорода в стали в восстановительный период плавки и в процессе разливки

| № плавки | Содержание кислорода, % | | | | | |
|----------|--------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|---------|------------------------|------------------------|
| | перед началом окислительного периода | через час от начала восстановительного периода | перед выпуском из печи | в ковше | из слитка 1-го поддона | из слитка 3-го поддона |
| 1 | 0,0056 | 0,0032 | 0,0019 | 0,0030 | 0,0041 | 0,0048 |
| 2 | 0,0070 | 0,0043 | 0,0034 | — | 0,0043 | 0,0049 |
| 3 | — | 0,0036 | 0,0024 | 0,0028 | 0,0037 | 0,0044 |
| 4 | 0,0091 | 0,0032 | 0,0030 | 0,0029 | 0,0048 | 0,0046 |
| 5 | 0,0109 | 0,0022 | 0,0020 | 0,0024 | 0,0040 | 0,0046 |
| 6 | 0,0063 | 0,0034 | 0,0026 | 0,0040 | 0,0040 | 0,0044 |
| 7 | 0,0072 | 0,0030 | 0,0016 | 0,0044 | 0,0040 | 0,0048 |

и в процессе разливки шарикоподшипниковой стали, выплавленной в 20-тонных дуговых печах на жидком подпродукте из мартеновской печи. Восстановительный период плавки вели под белым или карбидным шлаками. Перед выпуском из печи сталь раскисляли кусковым ферросилицием, а затем алюминием.

Содержание кислорода определено в пробах стали, отобранных перед скачиванием окислительного шлака, через час от начала восстановительного периода плавки, перед выпуском стали из печи, из ковша и слитков первого и третьего поддонов [47].

Усредненные данные об изменении содержания кислорода в пробах стали исследованных плавках в соответствии с результатами, приведенными в табл. 13, представлены на рис. 44.

Как следует из табл. 13 и графиков рис. 44, повторное окисление является одним из существенных факторов, определяющим качество готовой стали.

За счет повторного окисления в два-три раза повышается содержание кислорода в стали во время ее выпуска и разливки. Почти во всех плавках содержание кислорода в стали слитка первого поддона выше, чем содержание в пробе, отобранной через час после начала восстановительного периода; другими словами, в процессе разливки почти на нет сведены усилия, связанные с раскислением стали в печи.

Что же явилось причиной повышения содержания кислорода в стали во время ее выпуска и особенно в процессе разливки?

Подробно этот вопрос не был изучен, но можно утверждать, что повышение содержания кислорода явилось следствием окисления металла кислородом воздуха. Это подтверждается,

как показано в табл. 14, результатами определения содержания азота в пробах стали, отобранных перед выпуском из печи, из ковша и из слитка прямого поддона.

Из данных табл. 13 следует, что во всех плавках наблюдается некоторое окисление стали во время выпуска из печи, между тем содержание азота, как видно по данным табл. 14, во время выпуска снижалось, и это можно было бы принять как отрицание того, что сталь окисляется кислородом воздуха. Действительно, повышение содержания кислорода в стали не сопровождается повышением содержания азота. Но понижение

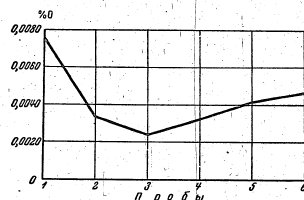


Рис. 44. Изменение содержания кислорода по ходу плавки и разлива [47]:

1 — перед сливанием окислительного пласта; 2 — через час от начала восстановительного периода; 3 — перед выпуском стали из печи; 4 — в ковше; 5 — из слитка первого поддона; 6 — из слитка прямого поддона

содержания азота во время выпуска можно объяснить тем, что содержание азота в пробе, отобранной перед выпуском, не соответствует концентрации этого элемента во всем объеме ванны жидкого металла 20-тонной дуговой печи; всегда концентрация азота в верхних слоях ванны выше вследствие незначительной скорости диффузии азота в спокойном металле восстановительного периода плавки. Перемешивание стали во время заполнения ею ковша способствует выравниванию концентрации азота во всем объеме металла.

Во всех плавках во время разлива наблюдалось повышение содержания кислорода в стали и, соответственно, заметное повышение содержания азота. Таким образом, можно признать, что источником повторного окисления стали исследованных плавков, несомненно, явился кислород воздуха.

Таблица 14
Изменение содержания азота в стали во время ее выпуска из печи и разлива

| № плавки | Содержание азота, % | | |
|----------|------------------------|----------|-----------------------|
| | перед выпуском из печи | из ковша | из стали 5-го поддона |
| 1 | 0,0081 | 0,0059 | 0,0062 |
| 3 | 0,0080 | 0,0050 | 0,0088 |
| 4 | 0,0062 | 0,0048 | 0,0102 |
| 5 | 0,0080 | 0,0062 | 0,0073 |
| 6 | 0,0096 | 0,0062 | 0,0065 |
| 7 | 0,0084 | 0,0053 | 0,0076 |

Каков же механизм взаимодействия этого кислорода с жидкой сталью? Взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью жидкой стали и окисление последней, казалось бы, являются одним из наиболее вероятных вариантов механизма повторного окисления. Конечно, окисление поверхности жидкой стали имеет место, но оно не является решающим.

Источником повторного окисления стали является кислород воздуха, инжигированного в жидкую сталь. Это — кислород, попавший в объем жидкой стали и внутри жидкой стали взаимодействующий с ее составляющими. При заполнении ковша и изложниц вместе со струей стали в ванну жидкого металла попадает и значительное количество воздуха.

Эти соображения подтверждаются некоторыми данными, полученными при изучении влияния метода выплавки шарикоподшипниковой стали на ее загрязнение неметаллическими включениями. Содержание кислорода и азота было определено в пробах, отобранных перед выпуском стали из печи и из слитков. Сталь выплавляли в полудонной дуговой печи с основной футеровкой. После выпуска из печи в течение трех минут сталь выдерживали в ковше и отливали в слиток весом 420 кг. Результаты определения содержания кислорода и азота в стали отдельных плавков приведены в табл. 15.

Как видно, при выпуске из печи и при заполнении изложницы содержание в стали как кислорода, так и азота повысилось. Одновременное повышение содержания этих двух элементов указывает на то, что причиной повторного окисления является инжекция воздуха в жидкую сталь, а отнюдь не только окисление поверхности струи и зеркала в ковше и изложнице.

Было ли устранено повторное окисление, когда поверхность стали была защищена от соприкосновения с воздухом?

При выпуске и разливке стали, выплавленной из полутоновой печи, была сделана попытка защитить поверхность стали четыреххлористым углеродом от соприкосновения с воздухом (плавки № 14, 15, 16, табл. 15).

Сталь выпускали в ковш по желобу, покрытому чугунной крышкой с отверстием, через которое четыреххлористый углерод заливали на поверхность текущей по желобу стали; четыреххлористый углерод заливали и на поверхность стали при наполнении ею ковша. Судя по содержанию кислорода в слитках стали этих плавов и по изменению содержания в стали азота в процессе разливки, защита поверхности четыреххлористым углеродом не устранила окисления.

Жидкая сталь плавов № 17, 18 и 19 в ковше была продута окисью углерода, благодаря чему она была очищена от азота;

Таблица 15

Изменение содержания кислорода и азота в процессе выпуска и разливки шарикоподшипниковой стали, выплавленной в полутоновой дуговой печи

| № плавки | Содержание кислорода, % | | содержание азота, % | |
|----------|-------------------------|----------|---------------------|----------|
| | перед выпуском | в слитке | перед выпуском | в слитке |
| 1 | 0,0023 | 0,0046 | — | — |
| 2 | 0,0018 | 0,0030 | — | — |
| 3 | 0,0012 | 0,0041 | — | — |
| 4 | 0,0028 | 0,0047 | — | — |
| 5 | 0,0031 | 0,0046 | — | — |
| 6 | 0,0042 | 0,0052 | — | — |
| 7 | 0,0030 | 0,0042 | 0,0039 | 0,0053 |
| 8 | 0,0015 | 0,0030 | 0,0048 | 0,0053 |
| 9 | 0,0020 | 0,0022 | — | — |
| 10 | 0,0024 | 0,0037 | — | — |
| 11 | 0,0017 | 0,0023 | — | — |
| 12 | — | — | 0,0056 | 0,0068 |
| 13 | — | — | 0,0043 | 0,0053 |
| 14 | — | 0,0029 | 0,0051 | 0,0060 |
| 15 | — | 0,0024 | 0,0058 | 0,0068 |
| 16 | — | 0,0020 | 0,0055 | 0,0068 |
| 17 | — | 0,0033 | 0,0048 | 0,0048 |
| 18 | 0,0038 | 0,0025 | 0,0046 | 0,0049 |
| 19 | — | 0,0084 | 0,0044 | 0,0046 |

по крайней мере, содержание азота в процессе выпуска и разливки осталось без изменения.

Повышение содержания азота при выпуске стали из мартеновских и электрических печей в свое время было отмечено В. И. Явойским [48].

Повышение содержания кислорода в стали в процессе выпуска и разливки может быть следствием загрязнения стали частицами шлака и огнеупорных материалов футеровки сталеразливочных устройств. В этом случае повышение содержания кислорода, естественно, не является результатом окисления стали, а объясняется запутыванием в ней готовых окислов, т. е. источник повышения содержания кислорода можно лишь условно отнести к «повторному окислению».

Установить источник присутствующих в стали экзогенных окисных включений методами химического или металлографического анализа почти невозможно. Нельзя при использовании этих методов утверждать, что наличие, скажем, частиц силикатов алюминия является результатом загрязнения стали только частицами продуктов реакций раскисления ее кремнием и алюминием, так как возможно наличие этих силикатов и вследствие загрязнения стали частицами шлака и огнеупорных материалов футеровки желоба, ковша, сифонного припаса.

Применение искусственных радиоактивных изотопов позволило более точно установить источник загрязнения стали экзогенными неметаллическими включениями в процессе ее выпуска и разливки. Наличие запутавшихся в стали частиц шлака и огнеупорных материалов можно установить, если один из элементов, входящих в состав этих частей, будет обладать радиоактивностью.

Для установления загрязнения шарикоподшипниковой стали частицами шлака радиоактивный изотоп элемента, входящего в состав шлака, был введен в шлаковую смесь [49]. Из слитков стали затем отбирали пробы и из этих проб электролизом выделяли неметаллические включения. Обнаружение активности в выделенных включениях должно было свидетельствовать о запутывании шлака в стали. Последовательно «отмечая» шлаки и огнеупорные материалы, с которыми сталь соприкасается в процессе выпуска и разливки, зная удельную активность исходного шлака и огнеупорных материалов, зная вес выделенных неметаллических включений, можно было установить, какой из этих источников и в какой степени является причиной загрязнения стали.

В качестве радиоактивного индикатора был использован изотоп кальция Ca^{45} , обладающий мягким β^- -излучением, с периодом полураспада, равным 180 дням.

Для установления степени загрязнения шарикоподшипниковой стали частицами шлака дуговых печей в процессе выпуска и разливки были проведены плавки в полудонной печи с кислой футеровкой и в трехтонной — с основной. Радиоактивный изотоп кальция в виде CaSO_4 вводили в шлаковые смеси восстановительного периода плавки. Образцы стали, из которых выделяли включения, были отобраны из ковша и слитков.

Интенсивность излучения проб шлаков, отобранных перед выпуском стали из печи с кислой футеровкой, была в пределах от 7450 до 14800 импульсов в минуту на 1 г; с основной — от 2620 до 4270 импульсов в минуту на 1 г. Содержание неметаллических включений в стали, выплавленной в печи как с кислой, так и с основной футеровкой, колебалось в пределах от 0,0092 до 0,0142 %. Вес пробы выделенных неметаллических включений был в пределах от 0,0224 до 0,446 г. Активность в выделенных неметаллических включениях не была обнаружена. Это свидетельствует, что шлаки восстановительного периода дуговых печей с кислой и основной футеровкой не являются источником загрязнения стали неметаллическими включениями ни в процессе плавки, ни при совместном выпуске стали и шлака из печи в ковш.

Для того чтобы выявить, загрязняется ли сталь частицами огнеупорных материалов сифонного припаса, была изготовлена партия огнеупорных изделий с введением в шихту радиоактивного изотопа кальция. Сталь была выплавлена по обычной заводской технологии.

В результате определения активности выделенных неметаллических включений было установлено, что от 5 до 9% общего содержания неметаллических включений в стали должно быть отнесено за счет загрязнения стали частицами огнеупорных материалов футеровки сифонов.

Для установления загрязнения стали частицами огнеупорных материалов футеровки ковша был изготовлен кирпич методом полусухого прессования массы, состоящей из 75% шамота высокого класса марки К и 25% огнеупорной глины Люботинского и Часовирского месторождений. «Помечена» была не вся огнеупорная масса, а только слой кирпичей, примыкающий к рабочей поверхности ковша, т. е. поверхность, которая соприкасается с жидкой сталью и шлаком. В ковш, футерованный радиоактивными огнеупорными материалами, выпускали сталь из печи вместе со шлаком. Из ковша было отлито пять шлаков. Образцы стали отбирали из средней части слитка.

Результаты подсчета интенсивности излучения выделенных неметаллических включений приведены в табл. 16.

Таблица 16
Активность частиц неметаллических включений, выделенных из стали

| № плавки | Содержание неметаллических включений в стали, % | Удельная активность включений, на 1 г |
|----------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,0122 | 2760 |
| 2 | 0,0106 | 108 |
| 3 | 0,0123 | 0 |

Отсутствие активности частиц выделенных неметаллических включений из стали плавки № 3 показывает, что активный слой огнеупорной футеровки ковша толщиной в 10 мм был размыт сталью и шлаком двух предыдущих плавки. Было установлено, что доля неметаллических включений, попавших в сталь за счет размыта огнеупорного кирпича ковша, составляет 17,8% общего содержания неметаллических включений в стали.

Повышение качества стали путем снижения содержания в ней неметаллических включений неразрывно связано с изысканием путей устранения повторного окисления стали. Установление оптимального температурного режима и скорости разливки, изыскание методов защиты жидкой стали от взаимодействия с воздухом, применение для изготовления футеровки желоба, ковша и сифонов огнеупорных материалов, устойчивых против жидкой стали и шлаков, применение устройств, устраняющих попадание выделенных из стали окислов в изложницу, — все это должно быть принято во внимание при изыскании действенных средств против повторного окисления стали.

Возможность снижения загрязнения стали частицами огнеупорной футеровки ковшей подтверждена результатами исследования Е. С. Калининкова, выполненного совместно с Украинским институтом огнеупоров [50].

Шарикоподшипниковая сталь, выплавленная в дуговых печах, была разлита из ковшей, футерованных шамотным, каолиновым и высокоглиноземистым кирпичем, который был «помечен» введением в шихту при его изготовлении изотопа радиоактивного кальция. Из проб стали, отобранных из ковша и из двух слитков, были выделены неметаллические включения и после определения их активности вычислена доля неметаллических включений, наличие которой обусловлено запутыванием в стали частиц футеровки ковша. Максимальная доля неметаллических включений, попавших в сталь за счет размыта

кирпича ковшей, в общем содержании неметаллических включений в стали при разливке из ковша, футерованного высокоглиноземистым кирпичем, составляет 2,86 процента, каолиновым кирпичем — 7,5 и шамотным — 12,82%. Кроме этого, во многих пробах стали, отлитой из ковша, футерованного высокоглиноземистым кирпичем, не обнаружено включений, попавших в сталь вследствие загрязнения ее частицами футеровки ковша.

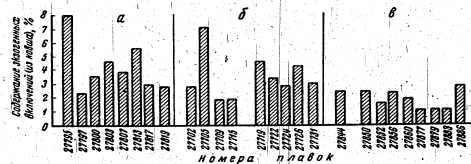


Рис. 45. Доля неметаллических включений в стали, отлитой из ковшей, футерованных шамотным (а), каолиновым (б) и высокоглиноземистым (в) кирпичем [50]

На рис. 45 представлены данные о доле неметаллических включений (% общего содержания включений), обнаруженных в стали, отлитой из ковшей, футерованных шамотным, каолиновым и высокоглиноземистым кирпичем.

В связи с обсуждением явлений повторного окисления необходимо обратить внимание исследователей и практиков сталеварения на связь между полнотой раскисления стали в печи и ее повторным окислением во время выпуска и разливки.

На рис. 46 представлено изменение содержания кислорода в мартеновской стали. Содержание кислорода в жидкой стали обеих марок перед раскиснением, силикомарганцем практически одинаково. В результате раскисления силикомарганцем резко снижено содержание кислорода в стали 36 Г2С; более низкое содержание углерода в стали 20 П, меньшее количество силикомарганца, использованного для ее раскисления в печи и, наконец, более короткое (8—12 мин.) время пребывания стали в печи после введения в нее силикомарганца и до выпуска (сталь 36 Г2С выдерживали 15—25 мин.) обусловили более высокое содержание кислорода в стали 20 П перед выпуском ее из печи. В результате дополнительного

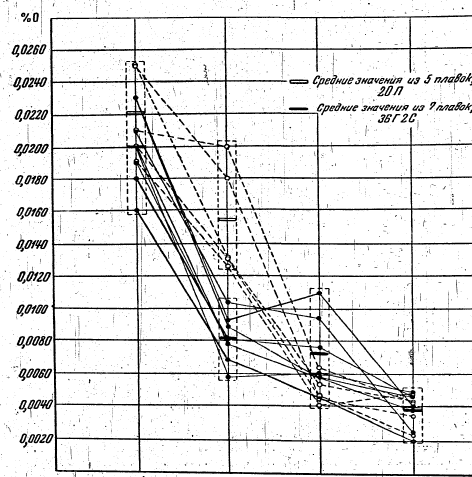


Рис. 46. Изменение содержания кислорода в мартеновской стали:

штриховые линии — сталь 20 П (0,18—0,25С; 0,4—0,6 Мп; 0,17—0,37 % Si; < 0,045 % S и P); непрерывные линии — сталь 36 Г2С (0,52—0,40 % С; 1,6—1,8 % Мп; 0,4—0,7 % Si; < 0,04 % S и P); 1 — перед раскиснением в печи силикомарганцем; 2 — перед выпуском из печи; 3 — в струе из ковша; 4 — в готовом прокате

раскисления этих сталей в ковше ферросилицием и алюминием происходит дальнейшее понижение содержания кислорода в стали.

Естественно, при этом методе раскисления нельзя по изменению содержания кислорода в стали судить о ее повторном окислении при выпуске. Однако нельзя отрицать взаимодействия между кислородом воздуха и жидкой сталью и в этом случае.

Заслуживает внимания то, что, судя по изменению содержания кислорода, во-первых, не наблюдалось повторное окисление при разливе стали обеих марок и содержание кислорода в готовой стали этих марок практически одинаково; во-вторых, это содержание ниже, чем в пробе стали, отобранной в струе из-под ковша при заполнении 3-го поддона.

Не отдавая предпочтения раскислению стали в ковше, особенно при выплавке стали в электрических печах, тем не менее необходимо отметить, что установление связи между полнотой раскисления стали в печи и развитием повторного окисления является одним из объектов дальнейших углубленных исследований.

З а к л ю ч е н и е

Концентрация растворенного кислорода и содержание окисных неметаллических включений в готовой стали зависят не только от степени полноты раскисления, но обусловлены и изменением состава стали в процессе ее охлаждения, затвердевания и под влиянием внешнего воздействия.

В результате повторного окисления, как правило, содержание кислорода в стали во время выпуска ее из печи и разлива повышается. Источниками повторного окисления являются кислород воздуха и запутавшиеся в стали частицы шлака и огнеупорных материалов сталеразливочных устройств.

Повторное окисление может быть устранено или во всяком случае ослаблено за счет сокращения расстояния между концом сливного желоба печи и поверхностью стали в ковше, применения для изготовления футеровки сталеразливочных устройств огнеупорных материалов более высокого качества и разливки стали в вакууме или в атмосфере инертного газа.

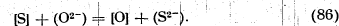
Г л а в а V I

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-РАСКИСЛИТЕЛЕЙ С СЕРОЙ И АЗОТОМ

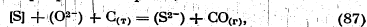
Большинство элементов-раскислителей обладает высоким сродством не только к кислороду, но и к растворенным в жидком металле сере и азоту. Следовательно, одновременно с раскислением стали возможно за счет наличия в растворе элементов-раскислителей образование сульфидов и нитридов этих элементов; сульфиды и нитриды, будучи нерастворимы в жидком металле, могут из него удаляться. Сульфиды и нитриды элементов-раскислителей, оставшиеся в стали, оказывают влияние на распределение серы и азота в готовой стали, т. е. в известной мере определяют свойства последней.

Сера вызывает краснотомкость стали вследствие возможности образования жидкой фазы при температурах горячей механической обработки. Если содержание серы в железе превышает 0,02% и если в стали не присутствуют другие элементы, то появление жидкой фазы неизбежно. Как следует из данных о растворимости серы в различных модификациях железа, железо, содержащее около 0,1% серы, при 1400° находится в твердом состоянии, но последующее охлаждение до 1365° связано не только с переходом δFe в γFe , но и с появлением жидкой фазы, причем доля образующейся жидкой фазы увеличивается по мере понижения температуры вплоть до затвердевания эвтектики при 988°. Жидкая фаза располагается в виде тончайшей пленки по границам зерен, ослабляет связь между ними, резко снижает механическую прочность, вызывает краснотомкость.

Элементы-раскислители оказывают непосредственное влияние на содержание растворенного в жидком железе кислорода и тем самым на состояние реакции десульфурации



Очевидно, при достижении равновесия, чем ниже концентрация растворенного в жидком железе кислорода, тем выше должна быть концентрация анионов серы в шлаке, т. е. с повышением степени раскисления стали увеличивается значение коэффициента распределения серы между шлаком и металлом. Это положение общеизвестно, можно лишь указать, что $(\%S):[\%S]$ при выплавке стали в мартеновских печах редко превышает 8, тогда как при выплавке стали в дуговых печах под большими шлаками это значение достигает 50. Еще более высокие значения наблюдаются при выплавке стали под карбидными шлаками благодаря развитию реакции



т. е. когда обеспечены благоприятные условия протекания реакции вправо вследствие удаления из сферы реакции окиси углерода.

Довольно отчетливо связь между степенью раскисления железа и полнотой его очищения от серы была экспериментально установлена Фишером и Коненом [51], Фишером и Энгельбрехтом [52] при исследовании процесса десульфурации чугуна и железа в высокочастотной печи с тиглем, изготовленным из известки с добавкой 10% фтористого кальция. Им было установлено, что связь между остаточным содержанием серы в металле и содержанием в последнем углерода определяется уравнением

$$[\%C] \cdot [\%S] = 0,011,$$

причем это соотношение в пределах от 1420 до 1720° почти не зависит от температуры.

Принимая во внимание, что $[\%C] \cdot [\%O] = 0,0025$, была установлена связь между содержанием серы и кислорода в металле, а именно

$$\frac{[\%S]}{[\%O]} \approx 4. \quad (88)$$

Уравнение (88) свидетельствует, что степень десульфурации находится в прямой зависимости от концентрации растворенного в металле кислорода.

Фишер и Конен установили, что если после достижения равновесия между серой и кислородом в металле, в ванну вводят более сильный раскислитель, чем углерод, то и в этом случае наблюдается дальнейшее снижение содержания серы, т. е. сохраняется в силе соотношение, представленное уравнением (88).

Изменение содержания серы и кислорода в железе с низким содержанием углерода в процессе плавки в тигле из известки и фтористого кальция при 1600° графически представлено на

рис. 47. Здесь наблюдается прямая связь между степенью десульфурации и содержанием в металле кислорода. Вообще повышение содержания кислорода наблюдалось в плавках, металлы которых содержали ниже 0,01% кремния.

И при наличии в металле кремния можно было наблюдать ресульфурацию и повышение содержания кислорода. На рис. 48 (правый график) представлено изменение содержания серы и кислорода в железе, содержащем 0,23% C и 0,15% Si (плавка проведена в непрокаленном тигле). На рис. 48 (левый график) представлено изменение содержания серы и кислорода в металле с таким же содержанием углерода и кремния (плавка проведена в тигле, который прокаливала в продолжении двух часов при 1250° с целью удаления CO_2 и H_2O из футеровки). Как видно, в этом случае ресульфурация и повышение содержания в металле кислорода не имели места.

Необходимо отметить, что при сравнении результатов, представленных на рис. 47 и 48, становится очевидным влияние кремния на снижение содержания в металле кислорода и, в соответствии с этим, повышение степени десульфурации.

Элементы-раскислители принимают и непосредственное участие в процессе десульфурации путем образования нерастворимых в жидкой стали сульфидов. Можно отметить, что, как правило, чем большей раскислительной способностью обладает элемент, тем выше его сродство к сере. Следовательно, элемент-раскислитель, растворенный в жидком железе, взаимодействует как с кислородом, так и с серой. Механизм очищения жидкого металла от серы в этом случае идентичен с механизмом удаления из жидкого металла кислорода, так как, если сера или сульфид железа растворены в жидком железе, то при низкой концентрации элементов-раскислителей образующиеся сульфиды этих элементов, практически нерастворимы в жидком железе и должны из него удаляться.

Положительное влияние марганца на устранение красно-

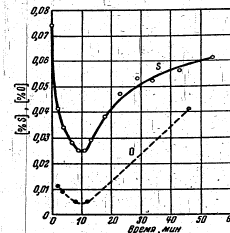


Рис. 47. Изменение концентрации серы и кислорода в железе в процессе плавки в тигле из известки и фтористого кальция [51]

ломкости стали общезвестно. Во многих работах отмечается, что марганец обеспечивает и более полное очищение жидкой стали от серы благодаря образованию сульфида марганца — соединения с высокой температурой плавления и нерастворимого в жидкой стали.

Однако нельзя согласиться с тем, что при обычных содержаниях марганца за счет присутствия последнего можно повысить степень десульфурации, так как доли серы, связанной

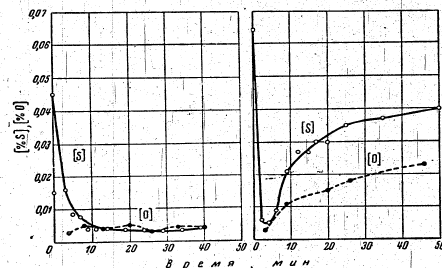


Рис. 48. Изменение содержания серы и кислорода в железе, содержащем 0,23% С и 0,15% Si [54]:

слева — плавка в тигле, произведенном при 1250°; справа — плавка в непро-
наленном тигле камен

с марганцем, при температурах сталеварения незначительна. Если бы десульфурация проходила за счет образования в стали сульфида марганца, то снижение содержания серы в стали сопровождалось бы снижением содержания в ней марганца. Результаты исследований опровергают это положение. Например, при изучении процесса плавки в 10-тонных дуговых печах было установлено, что если ферромарганец был введен в ванну в начале восстановительного периода, то по мере развития реакций, присущих этому периоду, снижается содержание серы в металле, но одновременно с этим повышается и содержание марганца благодаря восстановлению марганца в шлаке [53].

Марганец способствует десульфурации чугуна, особенно при выдержке жидкого чугуна в неаплавиаемых миксерах и

при перевозке чугуна, так как чем ниже температура металла, тем более благоприятны условия для образования сульфида марганца.

Этим и можно объяснить влияние марганца на устранение красноломкости стали. Уменьшение растворимости сульфида железа при понижении температуры, появление этого соединения на границах зерен и высокая поверхностная активность марганца способствуют образованию сульфида марганца при нагреве стали перед ее горячей механической обработкой.

Известно, что часто проба стали, охлажденная до температурыковки в стаканчике, не может быть прокована без появления при этом трещин. Если же проба той же стали была охлаждена до низкой температуры, затем снова была нагрета до температурыковки, то в этом случае сталь может быть прокована без появления трещин. Объясняется это тем, что в результате охлаждения и повторного нагрева сульфид железа переходит в сульфид марганца.

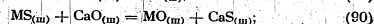
Таким образом, если марганец не повышает степени полноценности очищения жидкой стали от серы, то он снижает вредное влияние серы на качество стали — устраняет красноломкость благодаря образованию сульфида марганца в области умеренных температур.

Такие элементы-раскислители, как углерод, кремний (рис. 27), повышают активность серы, растворенной в жидкой стали, и тем самым благоприятно влияют на более полное очищение жидкой стали от серы.

Что касается влияния марганца на процесс десульфурации, то необходимо отметить, что на основе имеющихся данных нельзя отрицать возможность повышения степени десульфурации за счет наличия марганца в жидкой стали. Марганец может повысить степень десульфурации и не за счет образования в ванне жидкой стали сульфида марганца.

Вообще наши сведения об этом элементе, без которого невозможно современное сталеварение, еще совершенно недостаточны. Марганец — слабый раскислитель, но без него невозможно надлежащим образом раскислить сталь. Сульфид марганца при температурах сталеварения не образуется, но степень десульфурации за счет наличия марганца может быть повышена; вредное влияние серы под влиянием марганца снижается. Обуславливая влияние марганца, следует иметь в виду высокую поверхностную активность этого элемента и то, что процесс десульфурации может иметь место не в объеме ванны жидкой стали, а на поверхности раздела жидкой стали с футеровкой, со шлаком. Если это так, то марганец окажет благоприятное влияние на ускорение процесса десульфурации и повышение степени очищения жидкой стали от серы.

Разностороннее влияние элементов-раскислителей на процесс десульфурации можно представить результатами исследования Гольдмана, Держа и Филбрука [54], которые определили влияние различных элементов, растворенных в железе, на константу скорости перехода серы из жидкого металла в шлак. Упомянутые авторы механизм удаления серы из металла в шлак представляют в следующем виде:



в этих уравнениях $R = C, Si, Al, Mn$ (?) и $M = Fe, Mn, Si$ (?).

Графически влияние C, Si, Mn и Al на константу скорости перехода серы из металла в шлак представлено на рис. 49.

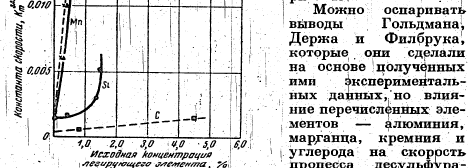


Рис. 49. Влияние элементов-раскислителей на скорость десульфурации [54].

Можно оспаривать выводы Гольдмана, Держа и Филбрука, которые они сделали на основе полученных ими экспериментальных данных, но влияние перечисленных элементов — алюминия, марганца, кремния и углерода на скорость процесса десульфурации несомненно, и это должно учитывать в практике сталеварения.

Внедомная десульфурация чугуна предпочтительнее очищения жидкого металла от серы в сталеплавильных печах. Десульфурацию при выплавке трансформаторной стали более целесообразно проводить не до, а после введения кремния в ванну жидкого металла.

Такие элементы-раскислители, как титан, цирконий, кальций, обладают более высоким сродством к сере, чем марганец; эти элементы образуют сульфиды, устойчивые при температурах сталеварения и нерастворимые в жидкой стали. Наличие подобных элементов может, во-первых, повысить

степень полноты десульфурации и, во-вторых, снизить вредное влияние серы на качество стали.

Крафтс и Хилти [55] обстоятельно рассмотрели вопрос об образовании оксисульфидных включений в случае использования для раскисления стали марганца, кремния и алюминия. Результаты этого исследования следует иметь в виду при установлении оптимальных методов выплавки стали, особенно в печах с кислой футеровкой.

Давно известно и отрицательное и положительное влияние алюминия на ударную вязкость стали, выплавленной в дуговых печах с кислой футеровкой. Если эта сталь не была раскислена на алюминий, то она в литом состоянии обладает достаточно удовлетворительной ударной вязкостью, но вследствие неполного раскисления стали отливки из нее характеризуются повышенной пористостью и во многих случаях наличием крупных газовых пузырей. Применение для раскисления небольших количеств алюминия (около 200 г на 1 т) обеспечивает получение плотных отливок, но вызывает резкое падение ударной вязкости стали. Это и явилось основанием для утверждения, что алюминий оказывает вредное влияние на механические свойства стальных отливок.

В результате выполненных исследований установлено, что форма и распределение сульфидных включений зависят от раскисления стали алюминием.

В стали, полученной без раскисления алюминием, крупные глобулы оксисульфидов (включения I типа — по номенклатуре американских металлургов) беспорядочно размещаются во всем объеме металла; в стали, раскисленной небольшим количеством алюминия, сульфид железа и твердые растворы сульфидов железа и марганца (включения II типа) в виде тонкой пленки располагаются по границам зерен. Разобщение отдельных зерен пленками сульфидов и является основной причиной повышения склонности стали к образованию горячих трещин и понижения ударной вязкости стали. Алюминий, снизив концентрацию растворенного в жидкой стали кислорода, устранил возможность образования легкоплавких оксисульфидов и имел неблагоприятное для качества стали расположение сульфидов.

Восстановление ударной вязкости литой стали может быть обеспечено увеличением количества вводимого в жидкую сталь алюминия. В этом случае одна часть алюминия взаимодействует с кислородом, другая — с серой, образуя нерастворимый в стали сульфид алюминия Al_2S_3 , который в виде твердых частиц взвешен в жидкой стали.

Какая-то доля этих частиц поднимается на поверхность жидкой стали; оставшиеся частицы сульфида алюминия нерав-

номерно располагаются во всем объеме стали. Таким путем снижается вредное влияние серы на качество стали.

Следовательно, можно при выплавке стали в печах с кислой футеровкой получить хорошо раскисленную алюминием сталь, но количество этого элемента, вводимого в сталь, должно определять с учетом его взаимодействия не только с растворенным в стали кислородом, но и с серой.

При изучении влияния элементов-раскислителей на снижение вредного действия серы на свойства стали углеродистая сталь была выплавлена в 40-килограммовой высокочастотной печи с кислой футеровкой [56]. Сталь предварительно раскисляли силикомарганцем, ферромарганцем и ферросилицием; для окончательного раскисления использовали в одних плавках алюминий, а в других — КМК (58,36% Si; 14,06% Mn и 20, 65%Ca).

Влияние количества алюминия, введенного в жидкую сталь для ее окончательного раскисления, на ударную вязкость стали и на содержание в ней неметаллических включений характеризуется данными, приведенным в табл. 17.

Таблица 17
Влияние раскисления алюминием на ударную вязкость и содержание неметаллических включений в стали

| № плавки | Присадка по алюминию, % | Химический состав стали, % | | | | | | Ударная вязкость, ккал/см ² | Содержание неметаллических включений, % |
|----------|-------------------------|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| | | C | Mn | Si | P | S | | | |
| 342 | — | 0,36 | 0,92 | 0,40 | 0,041 | 0,044 | 5,70 | 0,143 | |
| 343 | 0,02 | 0,34 | 0,93 | 0,40 | 0,050 | 0,043 | 3,16 | 0,148 | |
| 344 | 0,04 | 0,34 | 0,88 | 0,39 | 0,052 | 0,044 | 3,66 | 0,132 | |
| 345 | 0,06 | 0,34 | 0,91 | 0,39 | 0,044 | 0,042 | 4,24 | 0,118 | |
| 346 | 0,08 | 0,39 | 0,90 | 0,40 | 0,052 | 0,044 | 4,07 | 0,121 | |
| 347 | 0,12 | 0,34 | 0,89 | 0,40 | 0,051 | 0,047 | 4,34* | 0,135 | |

Эти данные подтверждают, что присадка небольших количеств алюминия хотя и обеспечивает получение хорошо раскисленной стали, но снижает ударную вязкость стали. Почти полное восстановление ударной вязкости (до значения, присущего стали, не раскисленной алюминием) возможно за счет значительного повышения количества вводимого в жидкую сталь алюминия.

Изменение ударной вязкости стали, как будет показано ниже, зависит от характера неметаллических включений и их расположения в готовой стали.

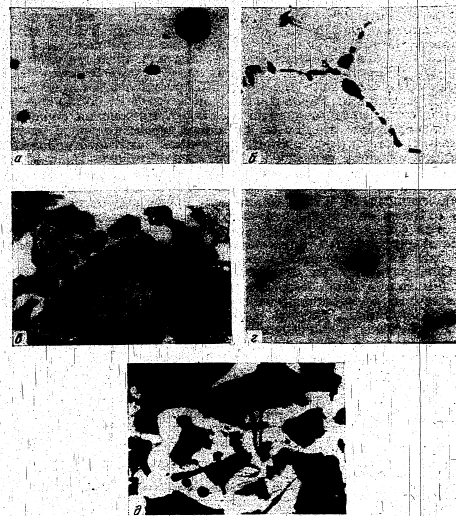


Рис. 50. Включения в раскисленной стали [56]:
а — окислительные включения в стали, раскисленной силикомарганцем (× 300);
б — включения в стали, раскисленной силикомарганцем с добавкой 0,02% Al (× 400);
в — сульфидные включения, расположенные по границам зерен; травленный шлиф (× 400);
г — сульфидные включения в стали, раскисленной силикомарганцем с присадкой 0,08% Al; (× 400);
д — сульфидные включения в стали, раскисленной силикомарганцем с присадкой 0,08% Al, расположенные внутри зерен; травленный шлиф (× 400)

Включения, которые обнаружены в стали, раскисленной только силикомарганцем (пл. № 342), как показано на рис. 50, а, представлены глобулами окисьюсульфидов размером от 2 до 25 микрон. Частицы включений распределены в объеме металла. Эти легкоплавкие окисьюсульфиды не оказали вредного влияния на пластичность стали. Минимальной ударной вязкостью характеризуется сталь плавки № 352, раскисленная присадкой 0,02% алюминия. Распределение окисьюсульфидных включений в этой стали представлено на рис. 50, б. Включения образуют почти сплошную пленку по границам зерен; подобное расположение, естественно, является причиной заметного снижения ударной вязкости стали; на протравленном шлифе (рис. 50, в) также выявлено пограничное расположение окисьюсульфидных включений. Распределение и форма включений в стали, раскисленной присадкой 0,08% алюминия, представлены на рис. 50, г и д. Здесь показано, что включения гетерогенны: светлые участки фиксируют раствор сульфидов железа и марганца, темные — сульфидов алюминия. Частицы включений расположены не по границам, а внутри зерен.

Следовательно, за счет изменения количества алюминия, вводимого в жидкую сталь для ее окончательного раскисления, изменяется распределение частиц включений в стали и это оказывает влияние на ударную вязкость.

Распределение включений в стали в свою очередь обусловлено составом образующихся частиц окислов и сульфидов, а состав связан с температурой их плавления. Частицы с высокой температурой плавления, будучи в твердом состоянии в жидкой стали и являясь дополнительными «центрами» кристаллизации, располагаются в отличие от включений с низкой температурой плавления не по границам, а внутри зерен.

Химический состав включений, выделенных при анодном растворении стали, приведен в табл. 18.

Таблица 18

Химический состав неметаллических включений и содержание их в стали

| № плавки | Содержание, % | | | | | | | |
|----------|---------------|--------|------------------|--------------------------------|--------|--------|--------------------------------|--------|
| | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeS | MnS | Al ₂ S ₃ | Σ |
| 342 | 0,0028 | 0,0025 | 0,0095 | 0,0048 | 0,0852 | 0,0435 | — | 0,143 |
| 343 | 0,0015 | 0,0015 | 0,0035 | 0,0125 | 0,0825 | 0,0462 | — | 0,148 |
| 344 | 0,0010 | 0,0008 | 0,0027 | 0,0124 | 0,0485 | 0,0598 | 0,0062 | 0,132 |
| 345 | 0,0010 | 0,0012 | 0,0026 | 0,0136 | 0,0356 | 0,0435 | 0,0203 | 0,118 |
| 346 | 0,0008 | 0,0006 | 0,0012 | 0,0121 | 0,0330 | 0,0544 | 0,0187 | 0,121 |
| 347 | 0,0005 | 0,0003 | 0,0015 | 0,0218 | 0,0330 | 0,0544 | 0,0234 | 0,135 |
| | | | | | | | | 0,0094 |

Как видно, по мере увеличения вводимого в жидкую сталь алюминия в окисных включениях повышается содержание окиси алюминия при одновременном снижении доли окислов железа, марганца и кремния. Увеличение количества вводимого алюминия вызывает и изменение сульфидных включений: повышается доля серы, связанной с алюминием, и уменьшается доля сульфидов железа и марганца. Более отчетливо влияние количества введенного в жидкую сталь алюминия на распределение серы между железом, марганцем и алюминием характеризуется данными, приведенными в табл. 19.

Таблица 19

Распределение серы между железом, марганцем и алюминием

| № плавки | Доля серы (в % от ее общего содержания в стали), связанная с | | |
|----------|--------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| | железом | марганцем | алюминием |
| 342 | 63,2 | 36,8 | — |
| 343 | 60,4 | 39,6 | — |
| 344 | 41,0 | 50,0 | 9,0 |
| 345 | 31,0 | 38,1 | 30,9 |
| 346 | 27,3 | 45,4 | 27,3 |
| 347 | 25,5 | 42,6 | 31,9 |

Изложенное свидетельствует, что алюминий действовал не только как раскислитель, но и как элемент, взаимодействующий с серой. В результате этого взаимодействия в жидкой стали появился сульфид алюминия, который оказал влияние на распределение серы в готовой стали и, в конечном счете, на механические свойства последней.

Была исследована процесс образования сульфидов при применении для конечного раскисления элементов, обладающих большим сродством к сере, чем алюминий. Изучено влияние применений КМК [56]. Зависимость ударной вязкости стали и содержание в стали неметаллических включений от количества введенного в жидкую сталь КМК приведены в табл. 20.

Как видно, за счет увеличения количества введенного КМК восстанавливается ударная вязкость стали. Хотя содержание неметаллических включений в стали, раскисленной КМК, ниже, чем в стали, раскисленной алюминием, однако в пределах группы стали, раскисленной КМК, ударная вязкость не зависит от абсолютного значения содержания неметаллических включений.

Таблица 20
Химический состав и ударная вязкость стали, раскисленной КМК

| Плав- ни | Высвобо- ждено КМК для раскисле- ния, % | Содержание, % | | | | | Ударная вязкость, кг/см ² | Содержание неметалличе- ских включе- ний в стали (метод элект- тролиза), % |
|-------------|-----------------------------------------------------|---------------|------|------|-------|-------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | C | Mn | Si | P | S | | |
| 498 | — | 0,34 | 0,70 | 0,33 | 0,052 | 0,048 | 5,40 | 0,103 |
| 495 | 0,10 | 0,35 | 0,84 | 0,40 | 0,051 | 0,051 | 4,32 | 0,098 |
| 496 | 0,20 | 0,40 | 0,93 | 0,39 | 0,050 | 0,050 | 3,90 | 0,088 |
| 497 | 0,30 | 0,39 | 0,77 | 0,33 | 0,050 | 0,049 | 4,55 | 0,085 |
| 500 | 0,60 | 0,34 | 0,96 | 0,42 | 0,051 | 0,051 | 4,03 | 0,090 |
| 499 | 0,75 | 0,34 | 0,85 | 0,45 | 0,051 | 0,051 | 5,45 | 0,093 |

Следует отметить, что содержание кислорода в жидкой стали перед раскислением ее КМК было практически одинаково с содержанием кислорода перед раскислением стали алюминием, но содержание окисных включений в стали, раскисленной КМК, оказывалось, как правило, в два раза ниже, чем в стали, раскисленной алюминием. Применение комплексного раскислителя обеспечивало не только благоприятное перераспределение серы между отдельными элементами, но и способствовало уменьшению содержания окисных неметаллических включений в стали.

Состав неметаллических включений, выделенных при анодном растворении стали, приведен в табл. 21.

Таблица 21
Химический состав включений, выделенных при анодном растворении стали, раскисленной КМК

| плавни | Содержание, % | | | | | | | | Содержа- ние вклю- чений в стали, % |
|--------|---------------|--------|------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------------------------------|
| | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | FeS | MnS | CuS | |
| 498 | 0,0028 | 0,0031 | 0,0084 | 0,0018 | 0,0003 | 0,0488 | 0,0364 | — | 0,103 |
| 495 | 0,0016 | 0,0012 | 0,0022 | 0,0027 | 0,0021 | 0,0535 | 0,0348 | — | 0,098 |
| 496 | 0,0013 | 0,0010 | 0,0014 | 0,0023 | 0,0018 | 0,0331 | 0,0380 | 0,0090 | 0,088 |
| 497 | 0,0009 | 0,0007 | 0,0012 | 0,0017 | 0,0019 | 0,0283 | 0,0364 | 0,0144 | 0,085 |
| 500 | 0,0008 | — | 0,0013 | 0,0025 | 0,0022 | 0,0346 | 0,0310 | 0,0180 | 0,090 |
| 499 | 0,0009 | — | 0,0018 | 0,0024 | 0,0044 | 0,0236 | 0,0332 | 0,0270 | 0,093 |

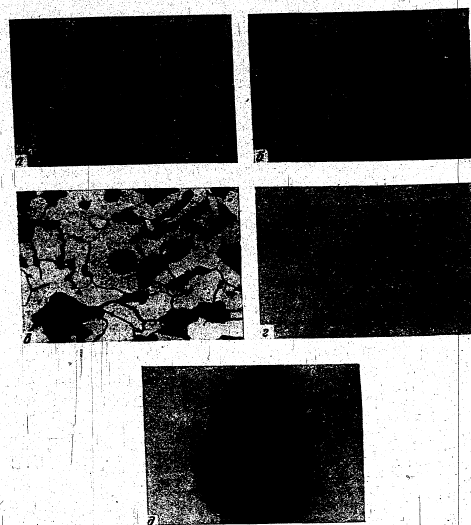


Рис. 51. Включения в стали [56], раскисленной КМК в количестве:
а — 0,01% (× 300); б — 0,3% (× 300); в — 0,3%, шликф прогнан — 4% раствором азотной кислоты (× 400); г — 0,60% (× 300); д — 0,75% (× 2000); е — слитый сульфид (Fe, Mn, Cu) S

По мере увеличения количества вводимого КМФ в окисных включениях повышается содержание окиси кальция за счет значительного снижения окислов железа и марганца; повышение доли сульфида кальция сопровождается заметным снижением доли сульфида железа.

Как показано на рис. 51, а, б, в, г, д, сульфиды овальной формы распределялись неравномерно в объеме стали: они располагались не по границам, а внутри зерен. Частицы включений гетерогенны.

Образование сульфида титана в сплавах железа, титана и серы; железа, титана, углерода и серы было изучено Фишелем, Роэ и Эллисом [57]. В сплавах железа, титана и серы, отлитых в песчаные формы, было обнаружено, что при изменении отношения $Ti : S$ с 0,77 до 2,86, доля серы, связанной с титаном, поднималась от 5,2 до 62,0%.

В сплавах железа, титана, углерода и серы, несмотря на наличие углерода, обладающего высоким сродством к титану, более половины общего содержания серы связано с титаном при условии, что отношение $Ti : S$ колебалось в пределах от 0,58 до 2,59.

Данные Фишеля, Роэ и Эллиса показывают лишь тенденцию к усилению образования сульфидов титана по мере повышения содержания титана в сплавах. Эти данные вряд ли можно распространить на практику сталеварения, так как в реальных условиях редко приходится наблюдать жидкий металл со столь высоким содержанием серы, как в сплавах, исследованных Фишелем, Роэ и Эллисом, — 0,1 до 0,5% серы.

Влияние титана и циркония на устранение красноломкости раскисленной стали изучено Аустинном [58]. Сталь, содержащая 0,18—0,23% С, 0,18—0,23% Si, 0,025% Р и 0,03—0,06% S, была выплавлена в высокочастотной печи емкостью 30 кг с кислой футеровкой. Склонность стали к красноломкости была установлена путем определения ударной вязкости при 870—1300°. Установлено, что для устранения красноломкости излученной стали, содержащей только марганец, отношение $Mn : S$ должно быть не ниже 7,5.

Если сталь, кроме марганца, содержит цирконий или титан, то красноломкость может быть устранена, если $(Mn + Zr) : S \approx 5,5$ или $(Mn + Ti) : S = 6,1$. Цирконий более эффективен, чем титан, в отношении устранения красноломкости стали.

Введение элементов-раскислителей во многих случаях является единственным средством для снижения содержания азота в жидкой стали в восстановительный период плавки путем образования и удаления из стали нерастворимых в ней нитридов этих элементов. Образование подобных нитридов возможно и в твердой стали в процессе ее нагрева при горячей

механической или термической обработке. Таким образом обеспечивается получение стали с более низким содержанием азота или устраняется вредное влияние азота на свойства стали.

Если восприимчивость стали к термической обработке, определяется размером зерна, то последний обусловлен не только наличием в стали соответствующих окислов, но и нитридов.

Как было установлено Солтером и Бити, [59] нитрид алюминия играет значительную роль в отношении снижения склонности к старению в процессе холодной деформации мягкой стали (0,03—0,06% С). Толщину горячекатанной ленты снижали с 2,5 мм путем холодной прокатки на 70—40%, затем подвергали отжигу, медленно нагревая до 680—730°.

Было установлено, что в процессе горячей механической обработки образование нитрида алюминия не получает развития и азот целиком остается в растворе. В результате холодной прокатки, наоборот, только 10% общего содержания азота остается в растворе, а подавляющая часть этого элемента соединяется с алюминием, образуя нитрид алюминия AlN . Скорость охлаждения также оказывает существенное влияние на образование нитрида алюминия: только при относительно медленном охлаждении обеспечено время, потребное для образования нитрида алюминия, т. е. для перехода азота из раствора.

Битли [60] установил, что в горячекатанной раскисленной алюминием стали реакция образования нитрида алюминия получает заметное развитие около 500—600°; в области же высоких температур (1100—1300°) процесс образования нитрида алюминия практически прекращается. Это подтверждает, что при горячей обработке стали нитрид алюминия не образуется так же как и при быстром охлаждении стали, нагретой выше 1000°.

Наличие нитрида алюминия в стали, исследованной Солтером и Бити, обусловило и размер зерна после нагрева до 930—1150°. Мелкое зерно было обнаружено в стали, содержащей от 0,0024 до 0,0043% азота в виде нитрида алюминия; смешанное зерно — в стали, содержащей от 0,0012 до 0,0027% азота в виде нитрида алюминия; крупное — в стали, содержащей от 0,0002 до 0,0007% азота в виде нитрида алюминия.

Очевидно, чем быстрее идет процесс образования нитрида того или иного элемента-раскислителя, тем более эффективно влияние этого элемента на устранение старения стали. Алюминий более резко влияет на снижение склонности стали к старению, чем кремний, так как образование нитрида кремния протекает медленнее, чем образование нитрида алюминия.

Пожалуй, этим можно объяснить влияние ванадия на устранение старения в процессе холодной деформации кипящей стали. Ванадий, являясь относительно слабым раскислителем, подавляет кипения стали в изложницах, но ванадий является элементом с более высоким сродством к азоту, чем алюминий, т. е. наличие в кипящей стали ванадия обеспечивает образование его нитрида — снижение концентрации азота, растворенного в феррите.

Наличие нитридов элементов-раскислителей, соединений, устойчивых при температурах сталеварения, нерастворимых в жидкой стали, находящихся в ней в виде мельчайших взвешенных частиц, оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации и строение стальных слитков и, в конечном счете, на свойства готовой стали.

Здесь приводим далеко не полные данные о взаимодействии элементов-раскислителей с серой и азотом лишь для того, чтобы показать, насколько сложным является процесс раскисления стали. Нельзя не учитывать, что надлежащим образом выбранные раскислители и режим раскисления могут устранить вредное влияние на свойства стали не только кислорода, но и серы и азота.

Можно отметить, что еще мало выполнено исследований, посвященных выявлению истинного влияния раскисления стали на ее свойства.

Заключение

Степень раскисления стали и наличие в ней элементов-раскислителей оказывает существенное влияние на десульфурацию стали.

По мере снижения концентрации растворенного в стали кислорода повышается степень полноты очищения стали от серы.

Многие элементы-раскислители образуют устойчивые при температурах сталеварения сульфиды, которые, будучи нерастворимы в жидкой стали, могут удаляться из нее и тем самым способствовать более успешной десульфурации. Образование тугоплавких сульфидов — элементов-раскислителей, расположенных внутри зерен или по их границам, но не в виде сплошной пленки, обеспечивает снижение вредного влияния серы на качество стали: снижается склонность к красноломкости и к образованию горячих трещин.

Большинство элементов-раскислителей обладает высоким сродством к азоту.

Нитриды элементов-раскислителей во многих сталях определяют размер зерна, устраняют склонность стали к старению.

Глава VII

РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ В ВАКУУМЕ

Многое сделано в области теоретических основ и улучшения практики процесса раскисления стали. И все же нельзя еще гарантировать получения стали, совершенно чистой от неметаллических включений — продуктов реакций раскисления, если не будут внесены существенные изменения в процесс ее производства.

Новые задачи, возникшие в связи с быстрым развитием современного сверхскоростного транспорта, строительством установок для расщепления атомного ядра, применением полупроводников и др., не могут быть успешно решены без использования чистых металлов и их сплавов. Новые отрасли современной техники требуют применения металлов с ничтожно малым содержанием примесей, так как только в этом случае могут быть получены изделия с принципиально новыми свойствами и только наличие подобных изделий обеспечивает возможность создания новой аппаратуры, осуществления новых процессов. Любая примесь, растворенная в металле, как бы ни была ее концентрация, вызывает смещение и расположение электронов и тем самым оказывает влияние на электрические, магнитные свойства металла. Искажение кристаллической решетки вследствие наличия примесей сказывается и на прочностных свойствах металла.

Не меньшее влияние оказывают примеси, и те находящиеся в растворе, особенно когда частицы этих примесей расположены по границам зерен, нарушая таким образом сплошность металлического строения. Так, наличие 0,004 % серы в железе с мелким размером зерна (№ 8) может привести к образованию пленки сульфида железа на всем протяжении границы между зернами.

Примеси, расположенные по границам зерен, вызывают здесь энергетические изменения и в соответствии с этим, как

уже было отмечено, оказывают существенное влияние на кинетику роста зерна и превращения, а следовательно, на результаты термической обработки и свойства металлов или сплавов. Выпадение из раствора в железе кислорода, азота и углерода, обусловленное выдержкой при повышенных температурах, вызывает изменение механических свойств железа — его старение. Азот и углерод при этом оказывают более сильное влияние, чем кислород.

Значения растворимости и коэффициента диффузии элементов в железе связаны со старением последнего.

Так, было установлено [61], что железо быстро стареет даже при комнатной температуре (деформационное старение), если содержание азота в нем превышает 0,001%; подобное влияние углерода на старение наблюдалось, при 100°.

Если время, потребное для старения, обусловлено значением произведения коэффициента диффузии элемента в железе (D) на предел растворимости (q), то различие влияния углерода и азота обусловлено следующим.

Связь между коэффициентом диффузии азота в железе и энергией активации определяется уравнением

$$D_N = 0,007e^{-18600/RT} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}. \quad (92)$$

Предел растворимости азота в железе может быть определен из уравнения

$$q_N = 2,33e^{-3330/RT} \% \text{ нес.} \quad (93)$$

Отсюда значение произведения $D_N q_N$ при 50° равно

$$D_N q_N = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}.$$

Подобное значение для D_{Cq} достигается лишь при 120°.

Использование вакуума позволяет положительно решить задачу организации производства многих металлов и сплавов с высокой степенью их чистоты от таких примесей, как углерод, кислород, азот и водород. Только при наличии вакуума можно полностью реализовать преимущества углерода и водорода как раскислителей перед другими элементами.

Взаимодействие углерода и водорода с кислородом, растворенным в жидком металле, приводит к образованию газообразных продуктов реакции — окиси углерода, угольного ангидрида, водяного пара. Следовательно, в этих случаях раскисление не сопровождается образованием окислов, которые хотя и нерастворимы в металле, но в виде жидких или твердых ча-

стих могут находиться в жидком металле, так как скорость удаления их мала.

Создание вакуума при раскислении углеродом или водородом обеспечивает низкое давление газообразных продуктов реакции и тем самым позволяет получать металлы с весьма низким содержанием в нем растворенного кислорода и элементов-раскислителей, т. е. углерода и водорода.

Выделение из жидкого металла газообразных продуктов реакции окисления углерода и водорода, как известно, сопровождается очищением металла от азота.

В качестве иллюстрации можно привести данные о влиянии снижения давления окиси углерода на повышение раскислительной способности углерода благодаря тому, что продукт реакции — окись углерода — непрерывно удаляется из системы в вакуумных печах.

Константа равновесия реакции окисления углерода, растворенного в жидком железе,

$$K = \frac{P_{CO}}{[\% C] [\% O]}$$

при давлении окиси углерода, равном 1 ат и 1600°, равна 0,0020—0,0025. При снижении давления окиси углерода значения K остаются без изменения лишь при условии уменьшения значения произведения $[\% C] \cdot [\% O]$. На рис. 52 представлена зависимость между равновесными концентрациями углерода и кислорода, растворенными в жидком железе, при 1600° и различных давлениях окиси углерода. Другими словами, здесь представлена раскислительная способность углерода при давлении окиси углерода, равном 1,0 и 0,1 ат; 10 и 1 мм Hg. Для сравнения здесь же приведена раскислительная способность марганца, кремния и алюминия при той же температуре. Как видно, за счет снижения давления можно углерод сделать

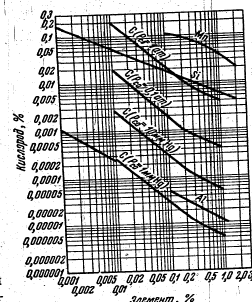


Рис. 52. Зависимость между равновесными концентрациями углерода и кислорода, растворенными в жидком железе при 1600°, и различных давлениях окиси углерода.

более энергичным раскислителем, чем кремний или алюминий. Но преимущество раскисления углеродом заключается и в том, что железо свободно от окиси углерода, тогда как не во всех случаях так легко можно очистить металл от кремнезема или глинозема, образующихся при раскислении.

При выплавке трансформаторной стали в вакуумных индукционных печах емкостью 20 и 150 кг было установлено [62], что значения произведения $[\% C] \cdot [\% O]$ колеблются в пределах от 0,00002 до 0,00007.

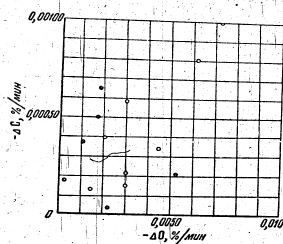


Рис. 53. Зависимость между скоростью обезуглероживания и раскислением стали. [62]:
круги — печь, 20 кг; точки — печь, 150 кг

Плавку в печи емкостью 150 кг были проведены при остаточном давлении около 1 мм Hg. Подобное снижение давления, как видно, привело к повышению раскислительной способности углерода почти в сто раз.

Особо следует отметить, что значение произведения $[\% C] \cdot [\% O]$ изменяется в довольно узких пределах. Это указывает на то, что в этих условиях углерод является более энергичным раскислителем, чем кремний.

Степень полноты и скорость раскисления жидкого металла, как показано на рис. 53, находятся в прямой зависимости от скорости обезуглероживания. Более того, скорость удаления из металла кислорода в несколько раз выше скорости обезуглероживания. Это несоответствие между количествами удаленных из металла углерода и кислорода можно объяснить тем, что часть кислорода удаляется в виде соединений с серой и кремнием. Действительно, как показано на рис. 54, при выдержке жидкого металла в вакууме при отсутствии шлакового покрова снижается содержание не только углерода и кислорода, но и серы.

Хотя исследования, связанные с применением вакуума в металлургии, и единичное использование вакуумных печей начаты более четверти века назад, но только в последние годы

наблюдается быстрый рост выплавки металлов и сплавов в промышленных вакуумных печах.

Если еще десять лет назад промышленные вакуумные установки были редкостью на металлургических заводах, а производство металлов и сплавов с применением вакуума исчислялось килограммами, то теперь, мы недалеко от того времени,

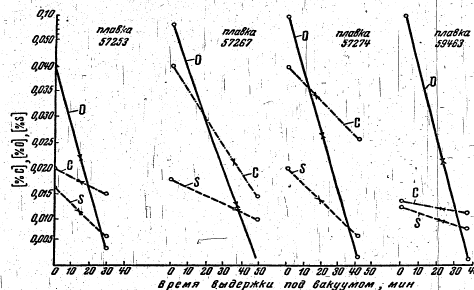


Рис. 54. Изменение содержания C, O, S при выдержке металла под вакуумом [62].

когда вакуумные установки будут использоваться при производстве сотен тысяч тонн металлов и сплавов.

Ниже изложены результаты лишь некоторых исследований, относящихся к установлению методов получения металлов и сплавов в вакууме и определению влияния вакуума на свойства сталей и сплавов.

Значительное количество исследований посвящено установлению методов получения чистого железа и изучению свойств последнего.

На основе применения в качестве исходного материала отожженных в водородной чешуе железа, полученных при электролизе из раствора дихлорного железа, и затем их плавления в вакууме или спекания в атмосфере водорода получено железо, содержащее примеси: 0,00001% Al, 0,00005% Be, 0,000001% Ca, 0,000021% Co, 0,030041% Cu, 0,000011% Mg, 0,03001% Mn, 0,00003% Ni, 0,000005% Pb, 0,000037% Si, 0,000005% Sn,

0,00004% Ti. Общее содержание примесей в этом железе ниже 0,000311% [63].

Двухступенчатый метод получения чистого железа разработан в «National Physical Laboratory» [64]. Здесь шведское железо подвергают переплаву сначала в окислительной атмосфере, затем в вакууме. Переплав ведут в корундовых тиглях с магнетитовой засыпкой, нагрев токами высокой частоты.

Окислительную плавку ведут с целью очищения железа от углерода и кремния, снижая при этом содержание углерода до 0,002 %.

В результате расплавления окисленного железа в атмосфере водорода и последующей выдержки жидкого железа в вакууме металл очищают от кислорода.

Полученное таким образом железо содержит примеси (средние значения): 0,002—0,004% C, 0,002—0,0003% Si, 0,004% Mn, 0,004—0,008% S, 0,001% P_{max}, 0,001—0,002% Cu, 0,001% Al, 0,05—0,07% Ni, 0,001% Cr, 0,001—0,002% O, 0,001—0,002% N, 0,000005% H.

В вакуумной печи емкостью 2 кг в корундовых тиглях и в тиглях из окиси магния при разрежении до 10^{-6} мм Hg в результате переплава карбонильного железа получено железо со следующим содержанием примесей (табл. 22).

Таблица 22

| Зависимость содержания примесей в железе от материала тигля | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------|------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Тигель | Примеси, % | | | | | | |
| | C | Si | Al | Cu | Mg | Ni | O |
| Корундовый | Следы | 0,002 | 0,027 | 0,002 | 0,0007 | 0,006 | Следы |
| Из окиси магния | » | 0,002 | 0,001 | 0,0005 | 0,0006 | 0,003 | » |

Степень чистоты железа, как видно, зависит от материала тигля, в котором осуществлен переплав карбонильного железа: более чистое железо получено в тиглях из окиси магния [61]. Насколько даже незначительное изменение содержания примесей оказывает влияние на электротехнические свойства железа, можно судить по результатам определения изменения электросопротивления железа. Отношение электросопротивления при 18°C (291°K) к электросопротивлению при -253°C (20°K), т. е. $R_{291} : R_{20}$ для более чистого железа, выплавленного в тигле из окиси магния, составляет 140, а для выплавленного в корундовом тигле — 31.

Для практики выплавки легированных сталей имеют значение результаты, полученные при изучении влияния переплава

на в вакууме на свойства высокохромистого феррита (железо, содержащее 25% Cr) [65]. В этом исследовании 300—500 г высокохромистой стали, выплавленной в заводских печах, переплавляли в вакууме в тиглях из окиси бериллия, глинозема и окиси магния.

При переплаве содержание углерода в стали снижали до 0,002—0,003 %, причем в магнетитовых тиглях этой степени обезуглероживания достигали при давлении 1 мм Hg; более медленно шла обезуглероживание в тиглях из глинозема даже при давлении 0,001 мм Hg.

При переплаве в тиглях из окиси бериллия и глинозема снижение содержания углерода сопровождалось также очищением стали от кислорода, т. е. в результате удаления окиси углерода, образовавшейся при взаимодействии углерода с кислородом, сталь очищалась от упомянутых элементов.

При переплаве в тиглях из окиси магния обезуглероживание не сопровождалось очищением стали от кислорода; в этих тиглях нельзя было получить сталь, содержащую ниже 0,01% кислорода. Очевидно, и при переплаве в тиглях из окиси магния углерод удаляется в виде окиси углерода, но последняя образуется не за счет взаимодействия углерода с растворенным в стали кислородом, а с окисью магния тигля. Концентрация поверхностно активного углерода в месте контакта жидкой стали со стенками тигля высокая, здесь получает развитие реакция между углеродом и окисью магния, причем продукты реакции — окись углерода и магний удаляются из зоны реакции. Новые порции углерода диффундируют на поверхность металла и здесь вступают во взаимодействие с окисью магния. Таким образом, стенки тигля из окиси магния являются «насосом», откачивающим углерод из стали. Магний, восстановленный из окиси магния, улетучивается вследствие того, что упругость его пара при температурах сталесварения высокая, практически он не растворим в стали. Следовательно, магний не вступает во взаимодействие с кислородом, растворенным в стали, не раскисляет ее и поэтому обезуглероживание в тиглях из окиси магния не сопровождается очищением стали от кислорода.

В тиглях из окиси бериллия и глинозема также возможен взаимодействие углерода стали с этими окислами, образование при этом окиси углерода и ее удаление, но восстановленные алюминий и бериллий, растворяясь в стали, раскисляют ее, и, таким образом, обезуглероживание в этих условиях сопровождается снижением содержания кислорода в стали.

В результате переплава высокохромистой стали в вакууме в тиглях из окиси бериллия и глинозема была значительно улучшена ударная вязкость стали.

Благодаря очищению при переплаве в вакууме от углерода, кислорода и азота сталь после закалки с 1200° оказалась устойчивой против интеркристаллитной коррозии. Переплав в вакууме повысил продолжительность службы стали при переменном температурном режиме: сталь, выплавленная в обычной печи, окисляется после 1—3 теплосмен, переплавленная в вакууме — после 8—14 теплосмен.

Необходимость получения шарикоподшипниковой стали с минимальным содержанием окисных неметаллических включений понудила опробовать метод вакуум-плавки при производстве этой стали [47]. Было исследовано влияние выдержки в вакууме на содержание кислорода и неметаллических включений в шарикоподшипниковой стали. Сталь была выплавлена в 100-килограммовой дуговой печи с основной футеровкой, а затем была передана в вакуумную печь, в которой и была выдержана в течение около получаса. Изменения содержания в стали кислорода и неметаллических включений приведены в табл. 23.

Таблица 23

Влияние выдержки в вакууме на содержание кислорода и неметаллических включений в шарикоподшипниковой стали

| Показатели | 20 плавки | | |
|----------------------------------------------------------------|-----------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Давление в печи, мм Нг | 29 | 17 | 18 |
| Продолжительность выдержки в вакууме, мин | 32 | 32 | 28 |
| Содержание кислорода до выдержки, % | 0,0036 | 0,0033 | 0,0028 |
| Содержание кислорода после выдержки, % | 0,0008 | 0,0010 | 0,0007 |
| Содержание неметаллических включений до выдержки, % | 0,0172 | 0,0195 | 0,0163 |
| Содержание неметаллических включений после выдержки, % | 0,0095 | 0,0140 | 0,0118 |
| Снижение содержания в стали углерода при выдержке в вакууме, % | 0,11 | 0,09 | 0,06 |

Как видно, непродолжительная выдержка стали при относительно невысоком разрежении обеспечила снижение содержания кислорода в шарикоподшипниковой стали в три-четыре раза и некоторое уменьшение содержания неметаллических включений.

Аналогичное исследование было выполнено при переплаве шарикоподшипниковой стали и ее выдержке в более глубоком

вакууме [66]. Сталь, выплавленная в мартеновской печи с кислой футеровкой и в дуговой — с основной была переплавлена в высокочастотной печи в тигле из электроплавленной магнезии, выдержана в вакууме и отлита под давлением $2 \cdot 10^{-4}$ мм Нг. Изменения содержания отдельных элементов в стали в результате ее переплава в вакууме характеризуется данными табл. 24.

Таблица 24

Изменение состава шарикоподшипниковой стали в результате ее переплава в вакууме

| Тип печи | Содержание, % | | | | Вес плавки, кг |
|-------------------------------------------------|---------------|------|--------|--------|----------------|
| | C | Mn | O | N | |
| Мартеновская печь с кислой футеровкой . . . | 1,01 | 0,31 | 0,0023 | 0,0067 | 1,5 |
| Дуговая печь с основной футеровкой | 0,96 | 0,13 | 0,0031 | 0,0025 | |
| Мартеновская печь с кислой футеровкой | 1,01 | 1,06 | 0,0040 | 0,0099 | 1,5 |
| Дуговая печь с основной футеровкой | 0,97 | 0,05 | 0,0002 | 0,0026 | |
| Мартеновская печь с кислой футеровкой | 1,06 | 0,40 | 0,0024 | 0,0070 | 26,0 |
| Дуговая печь с основной футеровкой | 1,03 | 0,41 | 0,0004 | 0,0045 | |

Примечание. В числителе — содержание элементов, до переплава, в знаменателе — после переплава.

Содержание в стали кремния, фосфора, серы и хрома после переплава осталось неизменным. Особо следует отметить значительное снижение содержания в стали марганца вследствие его испарения.

В плавке весом 26 кг содержание этого элемента осталось неизменным, так как ферромарганец был введен в жидкую сталь лишь за пять минут до ее выпуска в изложницу, т. е. время для испарения было недостаточным.

Электротехнические свойства трансформаторной стали, как известно, в основном определяются, помимо содержания в этой стали кремния, наличием таких примесей, как углерод, фосфор, сера, кислород, азот и водород. В последнее время качество трансформаторной стали значительно повышено за счет улучшения процессов ее выплавки и последующей обработки, однако к свойствам этой стали предъявляются еще более высокие требования.

Было изучено влияние выплавки трансформаторной стали в вакууме на состав и ее свойства [62]. Исследованию были подвергнуты две группы плавки: одна — плавки в обычной высокочастотной печи, другая — плавки, выплавленные в

отлитые в вакууме. Давление в вакуумной печи было в пределах 15—5 мм Hg. Химический анализ стали плавов обеих групп приведен в табл. 25.

Таблица 25

Химический состав трансформаторной стали
(после выплавки)

| Тип печи | № плавки | Содержание, % | | | | |
|----------------|----------|---------------|-------|-------|-------|------|
| | | Si | C | S | P | Mn |
| Обычная печь | 1 | 3,50 | 0,040 | 0,017 | 0,005 | 0,15 |
| | 2 | 3,53 | 0,040 | 0,027 | 0,013 | 0,13 |
| | 3 | 3,24 | 0,030 | 0,018 | 0,012 | 0,15 |
| | 4 | 2,75 | 0,030 | 0,013 | 0,007 | 0,10 |
| | 5 | 2,63 | 0,025 | 0,018 | 0,008 | 0,10 |
| Вакуумная печь | 6 | 3,12 | 0,015 | 0,036 | 0,023 | 0,13 |
| | 7 | 2,92 | 0,020 | 0,036 | 0,035 | 0,15 |
| | 8 | 3,35 | 0,020 | 0,037 | 0,026 | 0,14 |
| | 9 | 3,53 | 0,020 | 0,033 | 0,023 | 0,15 |

Как следует из данных табл. 25, при выплавке в вакууме получена сталь с более низким содержанием углерода; однако вследствие отсутствия шлака в вакуумной печи содержание серы и фосфора в стали этой группы плавов повышенное.

Слитки обеих партий были прокатаны на лист толщиной 0,35 мм при соблюдении режима, установленного для этой стали. В результате промежуточных отжигов при прокатке и окончательного отжига, в стали снизилось содержание углерода, серы и фосфора, но сталь, выплавленная в вакууме, и после окончательного отжига характеризуется более низким содержанием углерода и более высоким — серы и фосфора (табл. 26).

Влияние метода выплавки на электротехнические свойства трансформаторной стали — ваттные потери и магнитная индукция — представлено в табл. 27.

Ваттные потери трансформаторной стали, выплавленной в вакууме, на 15—25 % ниже потерь этой стали, выплавленной в обычной индукционной печи.

Какие загрязнения, присутствующие в стали, оказали влияние на ее свойства?

В табл. 26 было приведено суммарное содержание в стали углерода, серы и фосфора. Как видно, сталь, выплавленная в вакууме, в большей степени загрязнена этими примесями.

Таблица 26

Химический состав трансформаторной стали
после окончательного отжига

| Тип печи | № плавки | Содержание, % | | | |
|----------------|----------|---------------|-------|-------|---------------------------|
| | | C | S | P | $\Sigma(\%C + \%S + \%P)$ |
| Обычная печь | 1 | 0,014 | 0,008 | 0,003 | 0,025 |
| | 2 | 0,010 | 0,007 | 0,003 | 0,020 |
| | 3 | 0,012 | 0,010 | 0,005 | 0,027 |
| | 4 | 0,014 | 0,008 | 0,003 | 0,027 |
| | 5 | 0,013 | 0,010 | 0,003 | 0,026 |
| Вакуумная печь | 6 | 0,006 | 0,010 | 0,008 | 0,024 |
| | 7 | 0,008 | 0,014 | 0,008 | 0,030 |
| | 8 | 0,010 | 0,010 | 0,008 | 0,028 |
| | 9 | 0,008 | 0,012 | 0,009 | 0,029 |

Таблица 27

Ваттные потери и магнитная индукция
трансформаторной стали

| Тип печи | № плавки | Электротехнические свойства сплава | | | |
|----------------|----------|------------------------------------|----------|----------|----------|
| | | P_{10} | P_{15} | B_{10} | B_{15} |
| Обычная печь | 1 | 1,18 | 2,75 | 15 500 | 16 700 |
| | 2 | 1,00 | 2,30 | 15 400 | 16 500 |
| | 3 | 1,10 | 2,50 | 16 500 | 17 600 |
| | 4 | 1,00 | 2,20 | 16 400 | 17 600 |
| | 5 | 0,90 | 2,05 | 16 500 | 17 600 |
| Вакуумная печь | 6 | 0,74 | 0,67 | 16 700 | 17 800 |
| | 7 | 0,85 | 1,76 | 16 600 | 17 700 |
| | 8 | 0,80 | 1,78 | 16 400 | 17 500 |
| | 9 | 0,77 | 1,70 | 16 600 | 17 600 |

Следовательно, если углерод, сера и фосфор оказывают влияние на электротехнические свойства стали, то не решающее.

При изучении неметаллических включений в стали, свойства этих включений и их распределения в стали можно было предполагать, что электротехнические свойства стали в основном зависят от содержания в ней кислорода. В табл. 28 приведено содержание кислорода, водорода, азота и неметаллических включений в стали исследованных плавов.

Таблица 28
Содержание в стали кислорода, водорода, азота,
и неметаллических включений.

| Тип печи | № плав- ки | Содержание, % | | | |
|----------------|---------------|---------------|---------|--------|-----------------------------------|
| | | O | H | N | Неметал- лические включения |
| Обычная печь | 1 | 0,0192 | 0,0002 | 0,0056 | 0,039 |
| | 2 | 0,0177 | 0,0003 | 0,0030 | 0,034 |
| | 3 | 0,0195 | 0,0004 | 0,0044 | 0,050 |
| | 4 | 0,0145 | 0,0003 | 0,0048 | — |
| | 5 | 0,0182 | 0,0002 | 0,0028 | 0,038 |
| Вакуумная печь | 6 | 0,0019 | 0,00005 | 0,0028 | 0,0042 |
| | 7 | 0,0026 | 0,00005 | 0,0042 | 0,0070 |
| | 8 | 0,0022 | 0,00005 | 0,0037 | 0,0050 |
| | 9 | 0,0025 | 0,00005 | 0,0028 | 0,0050 |

Содержание азота в стали, выплавленной как в обычной печи, так и в вакуумной, практически одинаково; резко снижено при выплавке в вакууме содержание в стали кислорода и водорода. Естественно, снижению содержания кислорода в стали соответствует и уменьшение степени ее загрязнения неметаллическими включениями.

Состав и характер неметаллических включений в трансформаторной стали также обусловлены методом ее выплавки. В стали, выплавленной в обычной печи, неметаллические включения, как показано на рис. 55, а, представлены мелкими частицами силикатов с высоким содержанием глинозема — от 62 до 80%; неметаллические включения в стали, выплавленной в вакууме (рис. 55, б) представлены крупными частицами силикатов, с высоким содержанием кремнезема — от 70 до 95%. Состав частиц неметаллических включений обусловил и их магнитные свойства: частицы, выпавшие в обычной печи, оказались магнитными; наоборот, выпавшие из стали, выплавленной в вакууме, были немагнитны.

Характер неметаллических включений оказал влияние и на размер зерна: сталь, выплавленная в вакууме, как показано на рис. 56, а, крупнозернистая, граница между зернами чистая; сталь, выплавленная в обычной печи, имеет неоднородный размер зерна, но вообще зерна в ней более мелкие, чем в стали вакуумной плавки; на границе между зернами наблюдается скопление загрязнений (рис. 56, б).

Изложенное выше является доказательством того, что содержание кислорода в трансформаторной стали оказывает существенное влияние на ее электротехнические свойства; это в соответствии с экспериментальными данными представлено

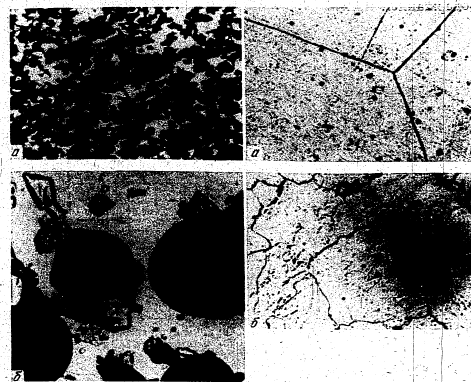


Рис. 55. Включения в трансформаторной стали, выплавленной в обычной печи (а) и выплавленной в вакууме (б) $\times 100$ [62]

Рис. 56. Зерно трансформаторной стали, выплавленной в вакууме (а) и выплавленной в обычной печи (б) $\times 100$ [62]

на рис. 57. Повышение содержания кислорода вызывает снижение начальной и максимальной магнитной проницаемости, увеличивает значения коэрцитивной силы и потерь на гистерезис. Последние определяют и ваттные потери, т. е. повышение содержания кислорода вызывает увеличение ваттных потерь трансформаторной стали.

Пластичность трансформаторной стали, выплавленной в вакууме, выше пластичности стали, выплавленной в обычной

печи: пластинки, вырезанные из листов стали, выплавленной в вакуумной печи, выдерживали от 12 до 24 гибов, а из стали, выплавленной в обычной печи — от 4 до 12 гибов. Несомненно, за счет выплавки в вакууме можно значительно улучшить качество электротехнических сплавов с высоким содержанием никеля и других легирующих элементов.

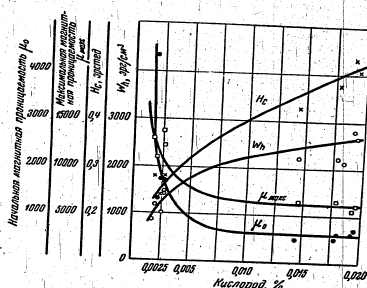
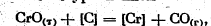


Рис. 57. Влияние содержания кислорода в трансформаторной стали на ее электротехнические свойства [62]

Особое значение вакуумные печи имеют при организации переплава отходов высокохромистых сталей, когда обычно необходимо получить металл с низким содержанием углерода без значительных потерь при этом хрома. Как известно, подобная задача может быть относительно успешно решена при переплаве этих отходов в дуговых печах с применением кислорода, так как значительное повышение температуры обеспечивает окисление углерода и снижает степень окисления хрома. Быстрый износ футеровки дуговых печей, работающих с применением кислорода, является хотя и не столь существенным, но все же недостатком.

В вакуумных печах возможно обезуглероживание высокохромистых сталей и сплавов без значительных потерь хрома и при относительно низких температурах. Если реакцию окисления углерода, растворенного в высокохромистых сплавах

железа, представить [67] уравнением



а зависимость константы равновесия этой реакции

$$K = \frac{P_{\text{CO}} [\% \text{Cr}]}{[\% \text{C}]}$$

от температуры уравнением

$$\lg K = -\frac{15200}{T} + 9,46, \quad (94)$$

то можно вычислить концентрацию углерода, находящегося в равновесии с хромом при различных температурах и давлении окиси углерода. Результаты подобного вычисления графически представлены на рис. 58.

Вакуумные печи получили широкое применение в промышленности для производства некоторых сплавов с весьма низким содержанием углерода путем рафинирования высокоуглеродистых сплавов от углерода. На ферросплавном заводе «Бестомет» феррохром с содержанием 0,01—0,03% углерода получают путем окисления углерода высокоуглеродистого феррохрома кислородом кремнезема [68].

Брикетты, изготовленные из порошков высокоуглеродистого феррохрома и кварцита, выдерживают в вакуумной печи, не доводя сплав до жидкого состояния, и таким образом получают феррохром с указанным содержанием углерода и повышенным содержанием кремния и кремнезема. Применение этого феррохрома позволяет выплачивать в дуговых печах нержавеющие стали, содержащие не выше 0,03% углерода, т. е. устойчивые против интеркристаллитной коррозии, при отсутствии в этих сталях титана или ниобия. Повышенное содержание в феррохроме кремния и кремнезема, по заявлению американцев, не является препятствием для получения нержавеющей сталей с обычным для этих сталей содержанием кремния.

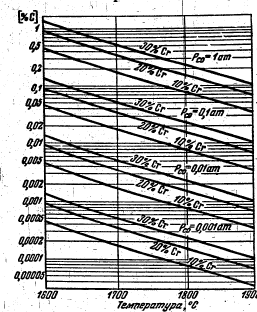


Рис. 58. Зависимость между равновесными концентрациями углерода и хрома при различных температурах и давлении окиси углерода [67]

В лабораторных условиях опробован аналогичный метод получения в вакуумной печи из высокоуглеродистого феррохрома сплава с низким содержанием и углерода и кремния. В качестве исходного материала был использован высокоуглеродистый феррохром. Содержание углерода, хрома и кремния в исходном феррохроме, полученном в вакуумной печи, характеризуется данными, приведенным в табл. 29.

Таблица 29

Обезуглероживание феррохрома в вакууме

| № опыта | Содержание, % | | | | |
|---------|---------------------------------|-------|------------------------------|-------|------|
| | в высокоуглеродистом феррохроме | | в безуглеродистом феррохроме | | |
| | C | Cr | C | Cr | Si |
| 1 | 7,30 | 69,17 | 0,020 | 72,50 | — |
| 2 | | | 0,020 | 78,30 | — |
| 3 | | | 0,020 | 75,40 | — |
| 4 | | | 0,015 | 74,65 | — |
| 5 | | | 0,010 | 76,92 | — |
| 6 | 6,40 | 65,85 | 0,020 | 72,03 | 0,52 |
| 7 | | | 0,015 | 72,06 | 0,56 |
| 8 | | | 0,010 | 68,56 | 0,48 |
| 9 | | | 0,030 | 69,76 | 1,24 |
| 10 | | | 0,025 | 70,68 | 1,02 |
| 11 | | | 0,010 | 68,56 | 0,48 |
| 12 | | | 0,010 | 69,30 | 0,70 |

Каковы преимущества нового метода производства безуглеродистого феррохрома?

Во-первых, только таким путем можно получить феррохром со столь низким содержанием углерода; при ранее применявшихся в промышленности методах не удавалось получить феррохром со столь низким содержанием углерода;

во-вторых, использование безуглеродистого феррохрома, содержащего 0,01—0,03 % углерода, позволяет в дуговых печах выплавлять нержавеющие стали с содержанием не выше 0,03 % углерода;

в-третьих, упрощается схема производства феррохрома благодаря устранению из нее выплавки силикохрома и рафинирования последнего от кремния.

Очевидно, этот метод может найти применение и при про-

изготовлении других ферросплавов, содержащих элементы, способные к образованию устойчивых карбидов. Тесный контакт между частями высокоуглеродистого ферросплава и окислителя, использование поверхностной энергии, низкое давление окиси углерода и ее быстрое удаление из зоны реакции — факторы, благоприятствующие получению в промышленных вакуумных установках металлов и сплавов с весьма низким содержанием углерода.

В последнее время опубликованы [69] некоторые данные относительно влияния способа выплавки в вакууме на свойства стали и сплавов с никелевой основой следующего номинального состава: не более 5 % Fe, 19 % Cr, 10 % Co, 10 % Mo, 2,5 % Ti, 1 % Al, 0,15 % C, 0,75 % Mn, 0,5 % Si, ост. Ni.

Индукционная печь емкостью 200 кг помещена внутри кожуха из нержавеющей стали с двойными стенками, охлаждаемого водой и соединенного с откачивающей системой. Печь питается от моторгенератора мощностью 200 кВт, частота 1920 периодов; напряжение на катушке 400 в. Откачивающая система состоит из форвакуумного насоса производительностью 5,6 м³/мин, обеспечивающего разрежение до 200 м (0,2 мм Hg). На отдельной высоковакуумной линии установлены два бустерных насоса в серии со скоростью откачки 28 м³/мин. при давлении в 10 н. Печь оборудована механизмами для введения добавок и разгрузки мостов, аппаратом контроля разливки, тормозной, трубками для ввода газа и приспосабливанием для отбора проб. При выплавке используют готовые или набивные тиглы из магнезии, окиси циркония, циркона, смеси магнезии и глинозема, графитовые.

На рис. 59 приведен типичный график плавки в печи емкостью 250 кг. Основную металлическую загрузку помещают в тигель, а добавочные материалы — в дозирующие загрузочные устройства. Изложницу устанавливают в должное положение после ее нагрева на газовой горелке. После этого переключают камеру крышкой и начинают эвакуацию форвакуумным насосом; в конце эвакуации включают ток, таким образом обеспечивается частичная дегазация садки до ее расплавления. Во время расплавления давление быстро возрастает вследствие выделения газов, растворения летучих составляющих садки. Одновременно с этим наблюдается и окисление углерода — кип. Если производят дополнительно присадку значительного количества материалов, то как и при расплавлении первой порции садки, наблюдается повышение давления. Если металл подвергают обработке водородом, то последний подводит со скоростью 3—5 м³/час при давлении не выше 40 мм Hg. Обработка водородом способствует очищению металла от азота, снижению

содержания кислорода и удалению стеклообразных материалов, образовавшихся во время плавления садки.

Во время обработки водородом газы и водный пар непрерывно откачиваются вместе с водородом из камеры. Легко окисляющиеся добавки — алюминий, ниобий, тантал, кремний, титан и цирконий — вводят в последние 10 мин. периода обработки водородом.

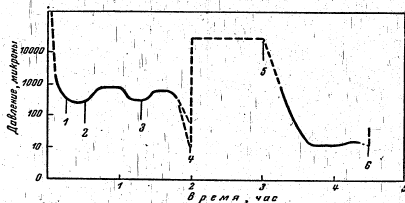


Рис. 59. График вакуумной плавки [69]:

1 — включение тока; 2 — расплавление; 3 — добавка шихты; 4 — начало продувки водородом; 5 — конец продувки водородом; 6 — разливка.

После расплавления этих добавок прекращают подачу водорода, отключают ток и продолжают работу насосов до тех пор, пока не будет установлено отсутствие натекания. После этого металл доводят в возможно короткое время до температуры выпуска и отливают в изложницу под давлением обычно ниже 50 мм Нг. Для снижения отходов используют электроподогреваемые утепляющие надставки.

Затруднения, возникающие при ковке и прокатке сплавов с высоким содержанием титана и алюминия, общеизвестны. Низкий выход годного обусловлен значительной вырубкой и зачисткой трещин на слитках вследствие повышенного загрязнения металла в первую очередь азотом.

Вакуум-плавка обеспечивает получение сплава, содержащего 0,0005—0,001 % кислорода и 0,002—0,003 % азота.

Квадратные слитки 170 × 170 мм подвергаются следующей обработке: 1) зачистка всей поверхности слитка для удаления поверхностных дефектов; 2) ковка на заготовку 60 × 60 мм; местная зачистка; 3) прокатка заготовки до 42 × 42 мм и местная зачистка; 4) конечная прокатка и шлифовка до размера.

Средний выход годного сплава вакуумных плавов — отношение веса конечного размера шлифованных продуктов к весу слитка — представлен на рис. 60. Выход годного колеблется от 52 до 72%; средний выход годного составляет 63%. При выплавке сплавов только из их отходов средний выход годного составил 57%.

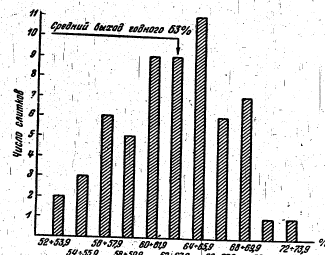


Рис. 60. Выход годного сплава, выплавленного в вакууме [69]. По оси абсцисс, указано отношение веса шлифованных прутков к весу слитка в %.

Полагают, что выход годного может быть повышен благодаря возможности выплавки в вакууме сплава без наличия в нем марганца и кремния. Как видно из данных, графически представленных на рис. 61, пластичность сплава, выплавленного в вакууме и не содержащего марганца и кремния, выше пластичности сплава, выплавленного также в вакууме, но содержащего марганец и кремний, и значительно выше пластичности сплава, выплавленного в обычной печи.

В табл. 30 [70] приведены данные о влиянии выплавки в вакууме на ударную вязкость хромистых нержавеющей сталей.

Как видно, за счет выплавки в вакууме можно в 50 раз повысить ударную вязкость хромистой нержавеющей стали. На рис. 62 показано, что хромистые нержавеющей стали, выплавленные на воздухе, хрупки при комнатной температуре, тогда как порог хрупкости этих же сталей выплавленных в вакууме, наблюдается лишь при —50°.

Таблица 30

Ударная вязкость хромистых нержавеющей сталей

| Марка стали | Способ плавки | Ударная вязкость $\text{кг}\cdot\text{см}^2$ |
|-------------------------|-----------------|----------------------------------------------|
| А (14—18% Cr и 0,12% C) | В вакууме | 15,4 |
| То же | В открытой печи | 0,6 |
| В (23—27% Cr и 0,20% C) | В вакууме | 10,0 |
| То же | В открытой печи | 2,0 |

Влияние выплавки в вакууме на свойства жаропрочного сплава на никелевой основе при высоких температурах представлено на рис. 63. За счет выплавки в вакууме значительно повышена продолжительность службы сплава и его вязкость.

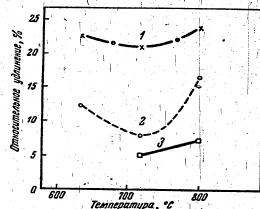


Рис. 61. Влияние кремния и марганца на пластичность сплавов, выплавленных в вакууме [69].

1 — выплавленный в вакууме без Mn и Si;
2 — выплавленный в вакууме с Mn и Si;
3 — выплавленный обычным методом

стали, выплавленной в обычной печи.

Многое нужно еще сделать в отношении изыскания оптимальной конструкции вакуумных печей, выбора огнеупорных материалов и методов изготовления футеровки этих печей; но быстрое их внедрение в повседневную практику производства высококачественных сталей является бесспорным.

Говоря о применении вакуума в производстве сталей, следует подчеркнуть, что во многих случаях качество стали мо-

Выплавка в вакууме, как показано на рис. 64, заметно повышает сопротивление усталости шарикоподшипниковой стали (типа ШХ15) и конструкционной хромоникелевой; выплавка в вакууме снижает также аннотированность конструкционной стали.

Продолжительность службы шариковых подшипников, изготовленных из стали, выплавленной в вакууме, в четыре раза выше подшипников, изготовленных из

жет быть коренным образом улучшено путем использования небольших разрежений при помощи недорогих, но высокой производительности насосов. Во многих случаях не нужны и вакуумные печи, а достаточно подвергнуть обработке не вакууме жидкую сталь, выплавленную в обычных печах.



Рис. 62. Хрупкость хромистых нержавеющей сталей А и Б (см. табл. 30):

1 — сталь выплавлена в вакууме; 2 — сталь выплавлена на воздухе (запиркована хрупкая сталь, не запиркована — пластичная).

В 1941 г. Л. М. Новик и автор предложили метод дегазации жидкой стали в ковше, помещенном в вакуумную камеру. Тогда это предложение было отвергнуто. Лишь в 1949 г. Гостехника СССР вынесла решение о выдаче авторского свидетельства на «Вакуумную установку для дегазации и очищения от других вредных примесей стали, цветных металлов и сплавов, питающихся током нормальной частоты». [71].

В 1953 г. удалось приступить к опробованию предложенного метода на Енакиевском металлургическом заводе. В вакууме была обработана бессемеровская кипящая сталь с целью снижения в ней содержания как кислорода, так и азота.

При вакуумировании стали в ковше достигали снижения давления до 60—140 мм Hg, длительность вакуумирования 11,5—14,5 мин. Сталь разливали в слитки весом 4 тонны. При разливе сталь вела себя как спокойная: кипения в изложницах не наблюдали.

Результаты обработки стали в вакууме — изменение содержания в стали углерода, кислорода и азота — приведены в табл. 31.

Как следует из приведенных данных, в процессе указанной обработки в ковше в несколько раз снижается содержание в стали кислорода и на 30—50% содержание азота.

На том же заводе был опробован метод обработки металла под вакуумом в изложнице. В специальной установке один слиток стали подвергали обработке, остальные слитки той же плавки отливали обычным способом.

Таблица 3f
Влияние вакуумирования в ковше на содержание кислорода, углерода и азота в стали

| № плавки | Содержание, % | | | | | |
|----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| | С | | О | | N | |
| | в ковше до вакуумирования | в прокате | в ковше до вакуумирования | в прокате | в ковше до вакуумирования | в прокате |
| 28798 | 0,18 | 0,08 | 0,0425 | 0,0100 | 0,0281 | 0,0180 |
| 29013 | 0,16 | 0,13 | 0,0216 | 0,0044 | 0,0181 | 0,0153 |
| 29154 | 0,11 | 0,04 | 0,0280 | 0,0086 | 0,0285 | 0,0143 |
| 29386 | 0,11 | 0,06 | 0,0459 | 0,0048 | 0,0273 | 0,0145 |
| 29493 | 0,08 | 0,13 | 0,0302 | 0,0053 | 0,0194 | 0,0146 |
| 29838 | 0,14 | 0,09 | 0,0185 | 0,0046 | 0,0205 | 0,0160 |

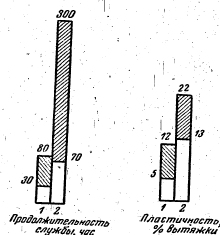


Рис. 63. Влияние вакуума на свойства жаропрочного сплава [70]:
1 — сталь выплавлена на воздухе; 2 — сталь выплавлена в вакууме; (без штриховки показаны минимальные значения свойств, со штриховкой — максимальные)

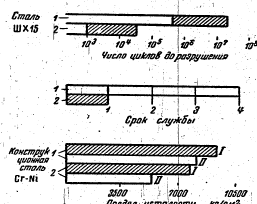


Рис. 64. Влияние вакуума на свойства шарикоподшипниковой и конструкционной стали, выплавленной в вакууме (1) и на воздухе (2) [70]:
I — продольный образец; II — поперечный образец.
На верхней диаграмме штриховкой показаны минимальные значения свойств, со штриховкой — максимальные.

Таким образом оказалось возможным путем сравнения свойств стали выяснить влияние вакуума. Вес опытных слитков 4 тонны. Длительность вакуумирования отдельных слитков колебалась от 25 до 32 мин; давление снижали до 100—160 мм Hg.

В табл. 32 приведены данные о содержании углерода, кислорода и азота в стали, отлитой обычным способом и обработанной под вакуумом в изложнице.

Таблица 32
Влияние обработки под вакуумом в изложнице на содержание углерода, кислорода и азота в стали

| № плавки | Тип слитка | Содержание, % | | |
|----------|-----------------|---------------|--------|--------|
| | | С | О | N |
| 30199 | Обычный | 0,070 | 0,0219 | 0,0156 |
| | Вакуумированный | 0,035 | 0,0039 | 0,0162 |
| 30297 | Обычный | 0,070 | 0,0166 | 0,0160 |
| | Вакуумированный | 0,080 | 0,0049 | 0,0157 |
| 30421 | Обычный | 0,055 | 0,0136 | 0,0195 |
| | Вакуумированный | 0,030 | 0,0162 | 0,0129 |
| 30518 | Обычный | 0,080 | 0,0213 | 0,0138 |
| | Вакуумированный | 0,035 | 0,0160 | 0,0107 |

Немецкие металлурги использовали метод дегазации стали в ковше и разливку в вакууме с целью устранения затруднений при ковке легированных сталей вследствие их хрупкости, обусловленной наличием водорода, вызывающего образование волосовины и других дефектов [72]. Хотя первые опыты на заводах «Boschmer Verein» были начаты в 1950 г. со слитками 10 кг, но уже в 1952 г. была сооружена установка, оборудованная тремя вакуумными насосами производительностью 600 м³/час каждый.

Ныне на заводе используют три метода дегазации:

- 1) в ковше с последующей отливкой при атмосферном давлении;
- 2) при выпуске из ковша во второй ковш в эвакуированной камере;
- 3) при отливке слитка.

При дегазации в ковше последний помещают в камеру, которую перекрывают крышкой. Примерно через пять минут после включения насосов давление в камере снижается до 30 мм Hg.

В вакууме отливают слитки весом до 150 тонн, которые предназначены для турбинных кофров.
Отмечено положительное влияние применения вакуума при разливке на качество трансформаторной стали.

З а к л ю ч е н и е

Применение вакуума при выплавке сталей и сплавов обеспечивает получение стали с весьма низким содержанием кислорода благодаря использованию элементов-раскислителей, окислы которых газообразны.

Снижение давления во много раз повышает раскислительную способность углерода. Таким образом возможно получение стали с низким содержанием растворенного кислорода и без продуктов реакции окисления углерода.

Выплавка в вакууме обеспечивает получение стали с более низким содержанием азота и водорода.

Обработка в вакууме жидкой стали, выплавленной в обычных сталеплавильных печах, приводит к значительному улучшению качества многих сталей.

Г л а в а VIII

НАПРАВЛЕНИЕ И СОДЕРЖАНИЕ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Получение стали с минимальным содержанием кислорода и неметаллических включений попрежнему остается одной из основных задач современной металлургии.

Установление термодинамических функций реакций раскисления, изучение образования и изменения продуктов реакции раскисления, выявление факторов, влияющих на скорость окисления стали от нерастворимых в ней окислов и окисульфидов, определение связи раскисления с процессом десульфурации и газонасыщенностью жидкой стали, изыскание эффективных методов предохранения стали от загрязнения окисными включениями при выпуске ее из печи и в процессе разливки — все это должно быть учтено при установлении программы научных исследований, выполняемых как в лабораториях, так и в производственных условиях.

В итоге выполненных исследований определена раскислительная способность многих элементов, установлены уравнения реакций раскисления, начато изучение образования и изменения частиц продуктов реакций раскисления. Значительное количество исследований было посвящено изучению влияния различных раскислителей на полноту раскисления стали и на характер образующихся частиц продуктов реакций раскисления и установлению связи между качеством стали и степенью загрязнения ее неметаллическими включениями.

Положительные результаты в отношении повышения качества стали получены путем применения для раскисления элементов, обеспечивающих образование устойчивых при температурах сталеварения сульфидов, более благоприятное расположение которых в стали с повышенным содержанием серы снижает вредное влияние последней. Многообещающими являются исследования влияния раскисления на такие свойства

жидкой стали, как поверхностное натяжение, жидкотекучесть и др. Начато изучение влияния вакуума на степень очищения стали от кислорода, азота и водорода.

Использование более совершенной аппаратуры, современных средств и методов исследований открывает новые возможности дальнейшего расширения и углубления изучения процессов раскисления стали. Основной целью изучения и впереди должно быть изыскание и внедрение в заводскую практику научно обоснованных методов раскисления, при использовании которых было бы обеспечено дальнейшее повышение качества выплавляемой стали.

В области научных исследований, связанных с всесторонним изучением процесса раскисления стали с минимальным содержанием кислорода, ближайшими являются следующие задачи:

1. Установление влияния различных факторов на распределение кислорода между металлом и шлаком в промышленных печах. Опубликованные данные о зависимости распределения кислорода между металлом и шлаком от температуры и состава шлака нельзя безоговорочно рекомендовать для использования при соответствующих расчетах вследствие сильного расхождения между данными различных исследователей. Причиной подобного расхождения является то, что распределение кислорода по многим случаям было установлено без учета факторов, оказывающих существенное влияние на значение коэффициента распределения.

Необходимо при изучении распределения кислорода между металлом и шлаком в мартеновских и электрических печах исследовать кинетику этого процесса — учесть влияние на распределение, кроме температуры и состава шлака, степени однородности и вязкости последнего. Следует изучить распределение кислорода и процесс обезуглероживания жидкого металла, пытаясь установить связь между распределением кислорода, содержанием углерода в металле и скоростью обезуглероживания.

Установлению кинетики процесса перехода кислорода из шлака в металл и влияния на нее различных факторов должно быть уделено внимание при изучении распределения кислорода между металлом и шлаком.

2. Экспериментальное определение раскислительной способности алюминия, бора, циркония, кальция и магния. Раскислительная способность алюминия неоднократно была определена экспериментально, но результаты этих определений вслед-

ствие значительных расхождений между ними вызывают законное сомнение.

Расхождение между двумя определенными раскислительной способности бора столь значительно, что ставит под сомнение использованные исследователями методы определения равновесного состояния реакции. Раскислительная способность циркония, кальция и магния до сих пор экспериментально не определена.

При определении раскислительной способности перечисленных элементов необходимо выявить истинный состав образующихся оксидов элементов-раскислителей путем всестороннего изучения продуктов окисления и установить границы областей концентраций элемента-раскислителя, в пределах которых преобладает реакция образования соответствующего оксида.

3. Установление раскислительной способности элементов при их совместном присутствии в жидкой стали. В последнее время выполнены исследования, показавшие, что марганец повышает раскислительную способность кремния и алюминия. Опубликованные данные, однако, немногочисленны.

Механизм влияния марганца на повышение раскислительной способности более сильных раскислителей — кремния и алюминия не раскрыт. Необходимо установить влияние марганца на раскислительную способность других элементов-раскислителей и вскрыть механизм этого влияния.

Аналогичные исследования следует выполнить в отношении установления влияния углерода на раскислительную способность других элементов-раскислителей.

При определении раскислительной способности элементов в случае их совместного присутствия в жидкой стали целесообразно использовать для введения элементов также ферросплавы, как ферромарганец, ферросилиций и комплексные раскислители — силикомарганец, AMS, RMR и другие.

4. Определение активности элементно-раскислителей, растворенных в жидком железе, и установление влияния этих элементов на активность кислорода, растворенного в жидком железе. В результате выполненных в последнее время исследований установлено изменение активности элементно-раскислителей, растворенных в жидком железе, в зависимости от концентрации этих элементов. Установлено и влияние элементно-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе.

Несмотря на значительное количество опубликованных работ, абсолютные значения коэффициентов активности элементно-раскислителей и кислорода нельзя считать достоверными.

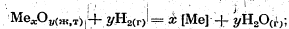
Метод определения активности того или иного элемента в многокомпонентной системе на основе данных об активности соответствующих элементов в бинарных системах нельзя признать приемлемым без дополнительной его экспериментальной проверки.

При определении активности как элементов-раскислителей, так и кислорода использовали уравнения реакций раскисления, которые не отражали истинного взаимодействия между кислородом и элементом-раскислителем в соответствующих областях концентрации последнего, т. е. коэффициенты активности служили лишь для исправления неправильных уравнений химических реакций.

Систематические исследования должны быть выполнены по определению активности элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе. Однако эти исследования не могут заменить экспериментального определения влияния элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе.

При изучении как бинарных, так и многокомпонентных систем с целью определения активности находящихся в растворе элементов следует использовать данные:

- об упругости пара компонентов ($a_{H_2} = P_i : P^0$);
- об электродных потенциалах (потенциал обратимого элемента при постоянной температуре и давлении представляет электродвижущую силу элемента $\Delta E_i = nFE$; в свою очередь $\Delta F_i = RT \ln a_i$);
- о равновесии между расплавами, содержащими элемент-раскислитель, и газовой фазой, в составе которой находится вещество, реагирующее с компонентом раствора



$$K = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^y [a_{Me}]^x$$

или

$$H_2S_{(г)} = H_{2(г)} + [S]; \quad K' = \left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) [a_S].$$

5. *Определение влияния температуры и времени выдержки на образование в жидкой стали частиц — продуктов реакций раскисления, их изменение и удаление из стали.* В последнее время экспериментально изучен процесс образования нерастворимых в жидкой стали частиц — продуктов реакций раскисления и изменения этих частиц при выдержке стали в печи.

152

Немногочисленные данные об удалении из жидкой стали взвешенных в ней частиц настолько разноречивы, что не могут быть приняты во внимание при установлении факторов, влияющих на скорость очищения жидкой стали от продуктов реакций раскисления.

Результаты вычисления скорости подъема подобных частиц по формуле Стокса можно рассматривать лишь как весьма приближенные. Обычно значения, полученные путем подобных вычислений, не подтверждаются при экспериментальной проверке. Расхождение между вычисленными и экспериментально наблюдаемыми скоростями подъема частиц неизбежно, если учесть, что в формуле Стокса не учитывается ряд свойств как частиц, взвешенных в стали, так и самой жидкой стали. А эти неучитываемые формулой свойства и могут оказывать решающее влияние на скорость подъема частиц — продуктов реакций раскисления жидкой стали.

Путем экспериментального изучения следует установить влияние состава применяемых сплавов, содержащих элементы-раскислители, порядка введения этих сплавов в жидкую сталь, температуры жидкой стали, ее перемешивания на агрегатное состояние, размер и форму частиц — продуктов реакций раскисления.

Эти исследования должны включать и установление оптимальных условий для очищения стали от взвешенных в ней окисных частиц.

6. *Поискание оптимального состава комплексных раскислителей.* Хотя комплексные раскислители нашли применение в практике сталеварения, тем не менее выбор их состава зачастую не подтвержден соответствующими исследованиями.

Выбор состава этих сплавов на основе диаграмм плавкости систем, состоящих из оксидов элементов-раскислителей, входящих в состав сплава, можно признать только приблизительным, так как не установлено, какие же соотношения при различных условиях наблюдаются между различными оксидами при раскислении стали комплексными раскислителями.

При установлении оптимального состава комплексных раскислителей, используемых как для предварительного, так и для окончательного раскисления стали, следует определить раскислительную способность каждого элемента, входящего в состав сплава, изучить процесс образования частиц — продуктов реакций раскисления в жидкой стали, измерить скорость очищения стали от этих частиц, выявить распределение неметаллических включений в готовой стали. Особое внимание должно быть обращено на установление

153

оптимального состава комплексных раскислителей, предназначенных для окончательного раскисления стали.

7. *Исследование свойств систем FeO—MnO, FeO—MnO—SiO₂ и других.* При обсуждении вопросов, связанных с образованием в жидкой стали частиц — продуктов реакций раскисления, пользуются диаграммами плавокости систем, состоящих из оксидов элементов-раскислителей и закиси железа. Образование частиц — продуктов реакций раскисления и их удаление из жидкой стали, естественно, обусловлено не только температурой плавления соответствующих оксидных или оксисульфидных соединений, но и другими их свойствами, которые до сих пор не определены.

При исследовании перечисленных систем необходимо, помимо определения температур плавления, изучить влияние состава на вязкость. Особое внимание должно быть обращено на определение поверхностного натяжения на границе раздела стали и оксидной фазы данного состава.

Исследования свойств систем, состоящих из оксидов, должны быть расширены путем введения в эти системы дополнительного компонента — серы.

8. *Изучение влияния поверхностного натяжения, вязкости на образование частиц продуктов реакций раскисления в жидкой стали.* До сих пор нет данных о влиянии поверхностного натяжения стали и соединений, образующихся в результате реакций раскисления и на границе раздела жидкой стали и оксидных частиц, на процессы образования и удаления из стали продуктов реакций раскисления. Отсутствуют данные и о влиянии раскисления на вязкость жидкой стали.

Форма и размеры частиц — продуктов реакций раскисления, несомненно, зависят при прочих равных условиях от поверхностного натяжения на границе раздела этих частиц с жидкой сталью. Установление этой зависимости и должно быть объектом исследований.

Необходимо оценить поверхностную активность элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе. Эта оценка должна быть дополнена исследованиями окисления поверхности жидкой стали, находящейся в контакте с воздухом.

Изучение изменения вязкости и жидкотекучести стали в зависимости от раскисления должно быть связано с исследованиями по установлению скорости очищения жидкой стали от частиц продуктов реакций раскисления.

9. *Установление причин, вызывающих повторное окисление жидкой стали, и изыскание способов защиты ее от этого окис-*

ления. Исследования, выполненные до настоящего времени, должны быть отнесены к изучению процессов раскисления жидкой стали в печи или в ковше; крайне незначительны исследования, связанные с изучением изменения содержания в стали кислорода (окисных включений) при выпуске стали из печи, выдержке в ковше и разливке. Между тем, повторное окисление стали может быть основной причиной значительного загрязнения стали неметаллическими включениями.

При установлении основных причин, вызывающих повторное окисление стали, следует изучить степень загрязнения стали окисными включениями за счет:

- а) образования оксидов элементов-раскислителей при смещении равновесия между растворенными в жидкой стали кислородом и элементами-раскислителями;
- б) окисления стали на желебе;
- в) окисления стали при наполнении ею ковша;
- г) запутывания частиц шлака в стали;
- д) окисления при разливке стали (окисление струи в ложницах).

Результаты этих исследований должны быть использованы при установлении эффективных методов устранения повторного окисления стали.

10. *Изыскание средств для устранения загрязнения стали экзогенными неметаллическими включениями.* Частицы шлака и огнеупорных материалов стелеразливочных устройств являются основными составляющими экзогенных неметаллических включений. Если изыскивались способы устранения загрязнения стали частицами шлака, то недостаточно изучены возможности получения стали, свободной от частиц огнеупорных материалов.

Степень загрязнения стали частицами огнеупорных материалов зависит от температуры жидкой стали, качества огнеупорных материалов и методов разливки стали. Необходимо изучить устойчивость огнеупорных материалов, используемых для изготовления футеровки ковшей и сифонного припаса, против действия стали, шлака и оксидов, образующихся при раскислении стали и ее повторном окислении.

Необходимо изучить износ огнеупорных материалов в зависимости от скорости движения жидкой стали через отверстие стаканчика в ковше, в центровой и через проводки при сифонном методе разливки.

Изучение поверхностного натяжения на границе раздела жидкая сталь — шлак должно быть выполнено с целью устранения загрязнения стали запутавшимися в ней частицами шлака.

11. Изучение влияния раскисления на десульфурацию, образование нитридов и изменение содержания в жидкой стали воборода. Элементы-раскислители обладают высоким средством не только к кислороду, но и к сере, азоту, т. е. наличие элементов-раскислителей в жидкой стали должно оказывать влияние на состав образующихся сульфидов, на образование нитридов, устойчивых при температурах сталеварения. Содержание в жидкой стали водорода и изменение его растворимости в стали при ее охлаждении зависят и от концентрации в жидкой стали кислорода и от концентрации элементов-раскислителей. «Расход» соответствующих элементов-раскислителей на образование оксидов, сульфидов и нитридов не установлен.

Необходимо установить влияние серы на растворимость кислорода в жидком железе и в соответствии с этим определить раскислительную способность элементов при наличии значительного содержания серы в жидком железе.

Особого внимания заслуживает определение влияния элементов-раскислителей на кинетику десульфурации.

Исследования влияния элементов-раскислителей на образование и распределение в готовой стали сульфидов должны быть связаны с изучением влияния этих элементов на снижение вредного влияния серы на качество стали.

При изучении раскисления высоколегированных сталей следует определить влияние элементов-раскислителей на образование нитридов и изменение содержания в жидкой и твердой стали водорода.

12. Исследование процессов раскисления в вакууме. Быстрый рост выплавки стали и сплавов в вакуумных печах, применение вакуума для обработки жидкой стали, выплавленной в обычных сталеплавильных печах, расширение разливки стали в вакууме требуют организации научных исследований процессов раскисления в вакууме. Подобные исследования крайне ограничены и не соответствуют темпам развития новой отрасли техники — вакуумной металлургии.

Необходимо установить оптимальные условия для эффективного использования при выплавке стали и сплавов в вакуумных печах таких раскислителей, как углерод и водород. Должно быть определено влияние температуры и давления на раскисление этими элементами.

Должное внимание следует обратить на изучение взаимодействия жидкого металла и огнеупорных материалов в вакууме. Результаты этих исследований необходимы для выбора материалов, пригодных для изготовления тиглей, предназначенных для службы в вакууме, и для установления надлежащих методов футеровки вакуумных печей.

Особо должны быть изучены процессы обработки жидкой стали в ковше, в вакуумных камерах и при разливке стали в вакууме.

Естественно, одновременно с изучением процессов раскисления в вакууме необходимо выявить и влияние вакуума на изменение содержания азота и водорода в металле.

* * *

Экспериментальное изучение процессов раскисления стали может привести к получению достоверных данных только при условии использования надежных методов исследования.

Мы располагаем современной аппаратурой, при использовании которой возможно выполнение исследований с высокой степенью точности. На совершенствование некоторых методов, однако, следует обратить внимание. Необходимо уточнить метод определения содержания кислорода при изучении раскислительной способности элементов, образующих труднорастворимые оксиды, и элементов, обладающих высокой упругостью пара. Уточнению подлежит и метод определения кислорода при одновременном наличии в железе повышенного содержания серы.

Метод изучения неметаллических включений, выделенных при анодном растворении образцов металла, является обязательным при исследовании реакций раскисления. В связи с этим необходимо уточнить условия электролиза стали с высоким содержанием легирующих элементов. Необходимо также разработать метод систематического анализа сульфидов и оксисульфидов, выделенных при анодном растворении стали.

При определении активности элементов, растворенных в жидком железе, и установлении источников повторного окисления стали следует широко использовать радиоактивные изотопы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Darken L. S., Gurry R. W. I. The system iron — oxygen. II. Equilibrium and thermodynamic of liquid oxide and other phases. J. amer. chem. Soc., 1946, v. 68.
2. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I. Металлургия, 1950.
3. Seybolt A. U. Solubility of oxygen in alpha iron. J. of met., 1954, № 6.
4. Самарин А. М. Электрометаллургия. Металлургия, 1943.
5. Taylor C. R., Chipman J. Equilibrium of liquid iron and simple basic and acid slags in a rotating induction furnace. Trans. AIME, 1943, v. 154.
6. Chipman J., Fettes K. L. The solubility of iron oxide in liquid iron. Trans. ASM, 1944, v. 29.
7. Самарин А. М., Поляков А. Ю., Шварцман Л. А. К расчетному определению составов окислительных шлаков дуговых электропечей. Изв. АН СССР, ОТН, 1947, № 12.
8. Самарин А. М., Шварцман Л. А. Распределение кислорода и серы между расплавленным железом и основными шлаками. Изв. АН СССР, ОТН, 1948, № 9.
9. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II. Металлургия, 1954.
10. Fontana M. G., Chipman J. Equilibrium in the reaction of hydrogen with ferrous oxide in liquid iron at 1600° C. Trans. ASM, 1936, v. 24.
11. Chipman J., Samarin A. M. Effect of temperature upon interaction of gases with liquid steel. Trans. AIME, 1937, v. 128.
12. Dastur M., Chipman J. Equilibrium in the reaction of hydrogen with oxygen in liquid iron. J. of met., 1949, № 1.
13. Аверин В. В., Поляков А. Ю., Самарин А. М. Активность кислорода в жидком железе. Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 3.
14. Chipman J. Equilibrium in the oxidation of liquid iron by steam and the free energy of ferrous oxide in liquid steel. J. amer. chem. Soc., 1933, v. 55.
15. Личневский В. В., Самарин А. М. Растворимость кислорода в расплавах железе — марганец. Ин-т металлургии АН СССР (рукопись), 1956.
16. Личневский В. В., Самарин А. М. Окисление фосфора, растворенного в жидком железе, и влияние фосфора на растворимость кислорода. ДАН СССР, 1955, № 10, 6.
17. Личневский В. В., Самарин А. М. Растворимость кислорода в расплавах железе — хром и железе — хром — никель. Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 5.
18. Карасев Р. А., Поляков А. Ю., Самарин А. М. Растворительная способность ванадия. Изв. АН СССР, ОТН, 1952, № 12.
19. Самарин А. М. Теоретические основы раскисления стали. Тр. НТОЧМ, 1955, т. IV.
20. Тулин Н. А. Растворимость кислорода в расплавах железе — кремний и железе — кремний — марганец. Дипломная работа. Моск. ин-т стали, 1952.
21. Hilty D. C., Crafts W. The solubility of oxygen in liquid iron containing aluminium. J. of met., 1950, № 2.
22. Ляудис Б. К., Самарин А. М. Растворимость кислорода в жидком железе, содержащем титан. ДАН СССР, 1955, № 10, № 2.
23. Marshall S., Chipman J. The carbon — oxygen equilibrium in liquid iron. Trans. ASM, 1942, v. 30.
24. Старк В. В. Критика работы Маршалла и Чипмана по вопросу активности углерода и кислорода в жидкой стали. Изв. АН СССР, ОТН, 1948, № 5.
25. Vallet P. Sur l'équilibre entre le carbone et l'oxygène dissous dans le fer liquide. Rev. metallurgie, 1954, v. 51, № 2.
26. Самарин А. М., Карасев Р. А. Активность углерода, растворенного в железе, и некоторые замечания о диаграмме состояния железе — углерод. Ин-т металлургии АН СССР (рукопись), 1955.
27. Chipman J., Gero J. B., Winkler T. B. The manganese equilibrium in liquid iron. Trans. AIME, 1950, v. 188.
28. Аверин В. В., Карасев Р. А., Поляков А. Ю., Самарин А. М. Влияние марганца на активность кислорода в жидком железе. Ин-т металлургии АН СССР (рукопись), 1956.
29. Hilty D. C., Crafts W. Solubility of oxygen in liquid iron containing silicon and manganese. J. of met., 1950, № 2.
30. Chipman J., Chipman J. Aluminium — oxygen equilibrium in liquid iron. J. of met., 1953, № 2.
31. Hsia — Min — Chen, Chipman J. The chromium — oxygen equilibrium in liquid iron. Trans. ASM, 1947, v. 38.
32. Burkdogan E. T. Chromium — oxygen equilibrium in liquid iron. J. of Iron a. Steel Inst., 1954, v. 178, № 3.
33. Hilty D. C., Forgang W. D., Folkman R. L. Oxygen solubility and oxide phases in the Fe — Cr — O system. J. of met., 1955, № 2.
34. Chipman J. Atomic interaction in molten alloy steels. J. of Iron a. Steel Inst., 1955, v. 180, № 2.
35. Gokse N. A., Chipman J. Silicon — oxygen equilibrium in liquid iron. J. of met., 1952, № 2.
36. Weyel A., Kosmider H. Metallurgie and practice of the basic converter processes. Blast Furnace a. Steel Plant, 1954, v. 42, № 9.
37. Самарин А. М., Поляков А. Ю. К вопросу о раскислительной способности ванадия. Изв. АН СССР, ОТН, 1949, № 1.
38. Куликов Н. С., Самарин А. М. О комплексном раскислении стали кремнием и марганцем. Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 10.
39. Самарин А. М., Карасев Р. А. К вопросу об активности углерода и кислорода в расплавах железе — углерод — кислород. Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 8.
40. Wagner C. Thermodynamics of alloys. Cambridge, 1952.
41. Burkdogan E. T. Interaction of solutes in liquid and solid solution in iron. J. of Iron a. Steel Inst., 1956, v. 182, № 1.
42. Лукашевич-Дуванова Ю. Т. Шлаковые включения в железе и стали. Металлургия, 1952.
43. Мчедlishvili B. A., Самарин А. М. Изучение раскисления стали силикомарганцем. Изд-во АН СССР, 1953.

44. Колесникова Т. П., Самарин А. М. Поверхностное натяжение расплава железа с марганцем, хромом и ванадием. Диссертация. Ин-т металлургии АН СССР, 1953.
45. Нехвильд Ю. А., Самарин А. М. Тр. Центр. ордена Ленина научно-исследовательского ин-та, 1946, № 5 (26).
46. Голубев С. Н. Влияние метода производства сплава AMS на свойства стали, раскисленной этим сплавом. Дипломная работа. Моск. ин-т стали, 1954.
47. Еднерал Ф. П. Получение стали ШХ-15 с пониженной загрязненностью неметаллическими включениями. Производство и обработка стали. Тр. Моск. ин-та стали, 1954, Сб. XXXII.
48. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей. Металлургия, 1952.
49. Григорий В. А., Самарин А. М. Установление источников загрязнения шарикодисперсионной стали неметаллическими включениями при помощи радиоактивного изотопа кальция. Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 3.
50. Самарин А. М., Калинин Е. С. Влияние футеровки ковшей и методов на загрязнение шарикодисперсионной стали включениями. Применение радиоактивных изотопов в металлургии. Тр. Моск. ин-та стали, 1955, Сб. XXXIV.
51. Fischer W. A., Cohnen Th. Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Entschwefelung durch einen Kalk-Fluspat-Tiegel im Hochfrequenzofen. Arch. Eisenhütten., 1950, № 11/12.
52. Fischer W. A., Engelbrecht H. Die gleichzeitige Entschwefelung und Desoxydation von Stahlschmelzen. Stahl u. Eisen, 1955, 75, № 2.
53. Самарин А. М., Теодорович О. К. Исследование процесса десульфурации в дуговых печах. Тр. ВНИИТ, 1940.
54. Goldman M., Dodge G., Philbrook W. O. Effect of Si, Mn, P, Al, C, Ni and Cu on the mechanism of sulphur transfer across a slag-metal interface. J. of met., 1954, № 5.
55. D. C. Hilty, W. Crafts. Observation of sulphide and oxide formation in steel. Proceedings electric furnace steel conf. AIME, 1953.
56. Григорий В. А. Влияние раскислителей на снижение вредного действия серы в кислородной электропечи. Технология производства и обработки сталей. Тр. Моск. ин-та стали, 1953, Сб. XXXI.
57. Fishel W. P., Roe W. P., Ellis J. F. Desulfurizing action of titanium in steels. J. of met., 1951, v. 3, № 8.
58. Austin W. W. Behavior of zirconium and titanium in steels with particular emphasis on the conservation of manganese. Blast Furnace a. Steel Plant, 1952, v. 40, № 3.
59. Solter R. L., Beattie C. W. Grain structure of aluminium-killed low carbon steel sheets. J. of Met., 1951, № 9.
60. Beeghly H. F. Behavior of nitrogen and some of its compounds in steel. Anal. chem., 1952, 24, № 7.
61. Fast D. G. Erzeugung von reinem und absichtlich verunreinigtem Eisen und Untersuchungen an diesen Metallen. Stahl u. Eisen, 1953, 73, № 23.
62. Гарник Г. А., Самарин А. М. Вакуумная плавка трансформаторной стали. Ин-т металлургии АН СССР (руконск), 1956.
63. Moore J. H. Preparation of metallic iron of high purity J. of met., 1953, № 11.
64. Hopkins B. E., Jenkins G. C. H., Stone H. E. N. Production of high-purity iron and iron alloys on a 25 — lb. scale. J. iron a. steel inst., 1952, v. 168, № 4.
65. Hochmann J. Influence de la fusion sous vide sur les propriétés des ferrites à 25% de chrome. Rev. metallurgie, 1951, v. 48, № 10.
66. Winkler O. Die Technik des Schmelzens und Giessens unter Hochvakuum. Stahl u. Eisen, 1953, 73, № 20.
67. Hilty D. C. Relation between chromium and carbon in chromium steel refining. J. of met., 1949, № 2.
68. Research reaps rewards. Huge alloy plant to produce simplex ferrochrome, purer Cr and Mn. J. of met., 1953, № 7.
69. Mc Kechnie R. K., Green D. W., Moore W. F. Vacuum melting improves alloy properties and workability. J. of met., 1954, № 12.
70. Moore J. H. Promises and problems posed by vacuum melting. J. of met., 1954, № 12.
71. Самарин А. М., Новик Л. М. Вакуумная установка для легирования и удаления вредных примесей из жидких металлов и сплавов. Авт. свид. № 84873, 1948.
72. Tix A. Betriebliche Anwendung der Stahlgasung im Vakuum besonders bei grossen Schmiedeblocken. Stahl u. Eisen, 1956, 76, № 2.

О Г Л А В Л Е Н И Е

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| От автора | 3 |
| Введение | 5 |
| Глава I. Железо и кислород | 8 |
| Глава II. Раскислительная способность элементов | 17 |
| Глава III. Влияние элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе | 44 |
| Глава IV. Образование и удаление из жидкого металла частиц — продуктов реакций раскисления | 69 |
| Глава V. Повторное окисление стали | 97 |
| Глава VI. Взаимодействие элементов-раскислителей с серой и азотом | 109 |
| Глава VII. Раскисление стали в вакууме | 125 |
| Глава VIII. Направление и содержание дальнейших исследований | 149 |
| Литература | 158 |

Александр Михайлович Самарин
Физико-химические основы раскисления стали
Утверждено к печати Институтом металлургии
Академии наук СССР

Редактор издательства В. С. Робезников
Технический редактор Е. В. Заваткина
РИСО АН СССР №30-688. Слово в набор 22/V 1956 г.
Полп. в печать 14/VI 1956 г. Формат бум. 60×92¹/₂
Печ. л. 10,25 Уч.-изд. лист 9,3. 4-00060
Тираж 3000. Изд. № 1583. Тшт. зак. 471.

Цена 7 р. 70 к.
Издательство Академии Наук СССР.
Москва, Подкосяевский пер., д. 21
2-я типография Издательства АН СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10